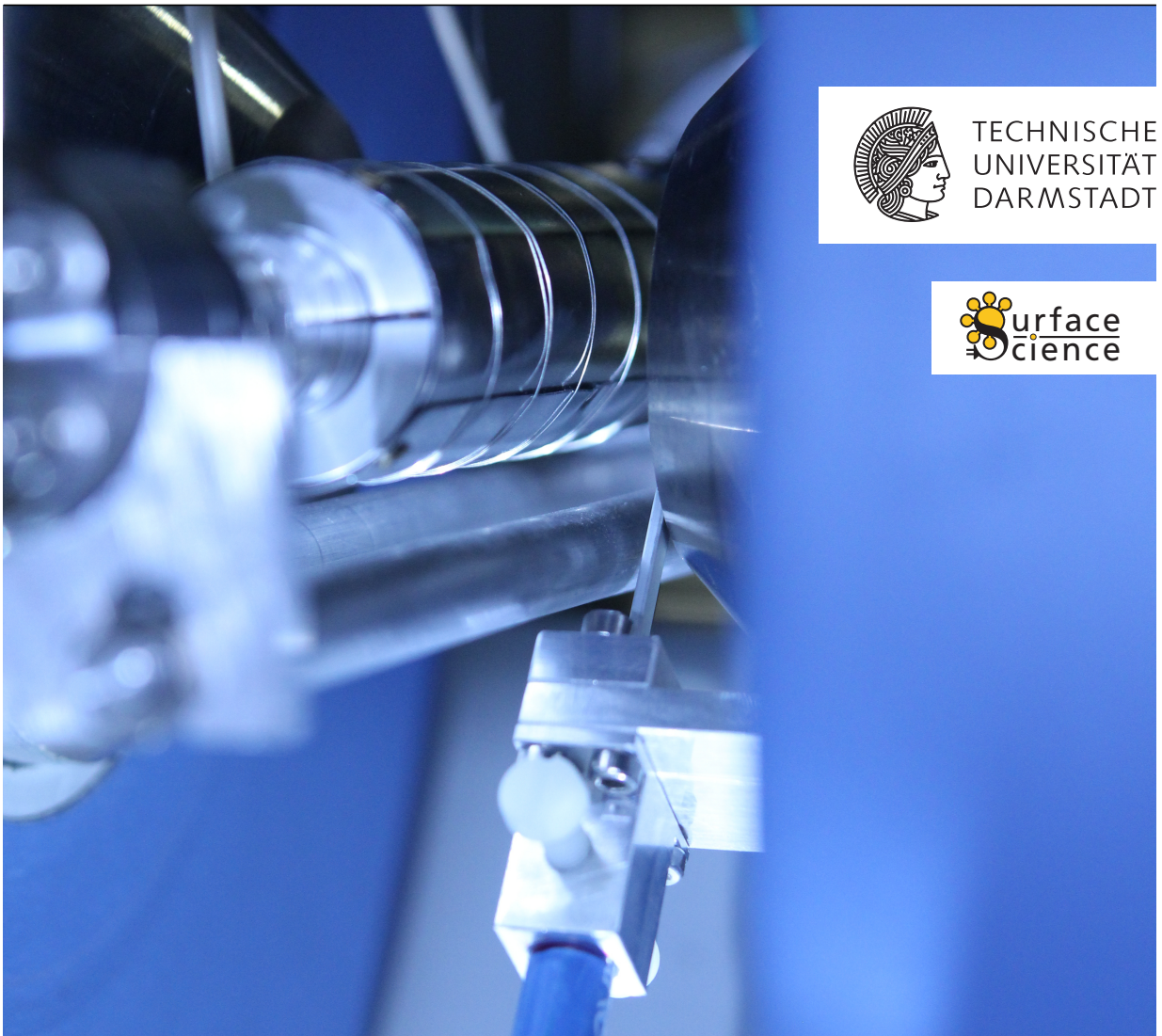

Die elektrischen Eigenschaften von Indiumoxid-Dünnschichten: *in-situ* Hall-Effekt-Messungen zur Aufklärung des Einflusses von Punktdefekten und Korngrenzen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Mareike Frischbier aus Noordoostpolder
August 2015 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Die elektrischen Eigenschaften von Indiumoxid-Dünnschichten: *in-situ* Hall-Effekt-Messungen zur Aufklärung des Einflusses von Punktdefekten und Korngrenzen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Mareike Frischbier aus Noordoostpolder

1. Gutachten: Apl. Prof. Dr. Andreas Klein
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 18. Mai 2015

Tag der Prüfung: 14. Juli 2015

Darmstadt 2015 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-46909

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4690>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



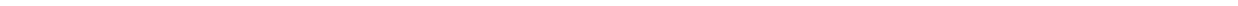
Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>



Für Sebastian





Zusammenfassung

Trotz des weit verbreiteten Einsatzes von Indiumoxid als transparentes, leitfähiges Material sind grundlegende Mechanismen zu dessen elektrischer Leitfähigkeit nicht verstanden. Insbesondere im Hinblick auf die Knappheit der Indium-Ressourcen ist ein Verständnis der Leitungsprozesse jedoch erforderlich um alternative Materialien entwickeln zu können.

Die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem und dotiertem Indiumoxid wird maßgeblich durch Defekte bestimmt. In dieser Arbeit wird sowohl der Einfluss von Punktdefekten, als auch der von Korngrenzen auf kathodenzerstäubte, polykristalline Indiumoxid-Dünnschichten untersucht.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum umfassenderen Verständnis der Leitungsmechanismen, indem sie die Korngrenzstreuung als den die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich begrenzenden Streuprozess in polykristallinen Dünnschichten identifiziert und zudem zeigt, dass die Dotierelemente einen starken Einfluss auf die Korngrenzstreuung nehmen.

Zur Bestimmung der Punktdefektchemie werden bei oxidischen Materialien in der Literatur üblicherweise Relaxationsmessungen der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen, die in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks gemessen werden. Hierbei wird grundsätzlich die Annahme gemacht, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant ist. Diese falsche Annahme kann jedoch zur Fehlinterpretation der Daten im Hinblick auf die Punktdefektchemie führen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit erstmals der direkte Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Ladungsträgerkonzentration und damit auch auf die Ladungsträgerbeweglichkeit untersucht. Möglich wird dies durch einen neu entwickelten *in-situ* Hall-Effekt-Messplatz, welcher Messungen in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Gesamtdruck ermöglicht.

Die Relaxationsmessungen zeigen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit keineswegs konstant ist, sondern stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängt. Die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen nimmt dabei starken Einfluss auf das Materialverhalten.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Dotierelemente und -konzentrationen wird der Einfluss der Parameter bei der Deposition (via Kathodenzerstäubung) der polykristallinen Dünnschichtproben untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Art der Dotierelemente und deren Konzentrationen neben der Ladungsträgerkonzentration auch auf die -beweglichkeit auswirken. Die Resultate weisen zudem darauf hin, dass die Korngrenzstreuung für die unterschiedlichen Dotierelemente unterschiedlich ausfällt.

Die erhaltenen Ergebnisse motivieren eine genauere Betrachtung der Korngrenzstreuung aus einem experimentellen wie auch einem theoretischen Blickwinkel: Die energetischen Barrieren für Ladungsträger an den Korngrenzen werden experimentell ermittelt und ein für entartete Halbleiter gültiges Korngrenzstreumodell entwickelt. Ein Vergleich von gemessenen und berechneten Korngrenzbarrieren wird durchgeführt. Es zeigt sich, dass Dotierelemente wie Zinn, welche in

Indiumoxid Akzeptordefekte ausbilden können, zu höheren Barrieren führen als Elemente, die diese Eigenschaft nicht aufweisen (zum Beispiel Zirkonium). Hingegen wird eine Reduzierung der Barriere und somit eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine Wasserstoff-dotierung erreicht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind für die Verwendung von dotierten Indiumoxid-Dünnschichten als Elektrodenmaterial und für die Entwicklung alternativer Materialsysteme relevant. Die gewonnen Erkenntnisse ermöglichen ein Einstellen elektrischer und optischer Eigenschaften.

Abstract

Despite the wide application of indium oxide as transparent conducting material, basic mechanisms of its high conductivity are not understood yet. However, indium is scarce and the development of alternative materials for indium oxide is necessary. This requires a detailed understanding of the conductivity mechanisms.

The electrical conductivity of undoped and doped indium oxide is given by defects. Thus, the influence of point defects and grain boundaries in sputtered indium oxide thin films is investigated here.

This dissertation contributes to a more profound understanding of the conductivity mechanisms of indium oxide: grain boundary scattering is identified as the most important limiting scattering mechanism and the influence of doping elements on this property is shown.

Dominant point defects in oxide materials are commonly investigated in literature by conductivity relaxation measurements depending on oxygen partial pressure. Usually, carrier mobility is assumed to be constant when analysing the results. However, this assumption is incorrect and can lead to a misinterpretation of data. Therefore, relaxation measurements are conducted as part of this dissertation to directly measure charge carrier concentration and mobility for the first time. For this purpose, a new experimental setup has been developed which enables measuring the Hall effect *in-situ* depending on oxygen partial pressure, temperature and total pressure.

Relaxation measurements are conducted as part of this dissertation to show that charge carrier mobility is not constant, but strongly depends on carrier concentration. Further measurements verify that the scattering of charge carriers at grain boundaries is one main reason.

In addition, the influence of deposition parameters of the sputter deposition process and doping (dopant element and concentration) on carrier concentration and mobility at room temperature is studied. The experimental results show that the doping elements influence both carrier concentration and mobility. Furthermore, it can be deduced that grain boundary scattering is affected by doping elements and their concentrations.

Based on these findings, further investigations on grain boundary scattering are conducted in this dissertation using an experimental as well as a theoretical approach. The energetic barrier for carriers overcoming the grain boundary is experimentally deduced and a new model for grain boundary scattering in degenerate semiconductors is developed. Experimental and computed results are compared. Doping elements as tin, which can form acceptor defects in indium oxide, lead to higher barriers than doping elements that do not have this property, e.g. zirconium. A lowering of the barrier with a consequential increase of carrier mobility is achieved by doping with hydrogen.

The results of this dissertation are relevant to the application of indium oxide as electrode material as well as to the development of alternative transparent conducting oxides. They enable the tuning of electrical and optical properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Grundlagen und Methoden	5
2	Halbleiter und Defekte	7
2.1	Elektronische Halbleitereigenschaften	7
2.2	Defekte	10
2.2.1	Thermodynamik von Punktdefekten und Dotierbarkeit	11
2.2.2	Die Kröger-Vink-Notation	12
2.3	Inhomogene Ladungsverteilung an Grenzflächen	13
3	Indiumoxid	17
3.1	Kristallstruktur	17
3.2	Elektronische Struktur	18
3.3	Intrinsische Defektstruktur	19
3.4	Dotierung von In_2O_3	22
3.4.1	Sn-Dotierung	22
3.4.2	Zr-Dotierung	26
3.4.3	H-Dotierung	26
3.5	Diffusion	29
4	Ladungsträgerbeweglichkeit	35
4.1	Grundlagen zur elektrischen Leitfähigkeit und Streuung von Ladungsträgern	35
4.2	Übersicht der Streumechanismen	36
4.2.1	Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen	37
4.2.2	Phononenstreuung	38
4.3	Streumechanismen in einkristallinem In_2O_3	39
4.4	Literaturübersicht zu Hall-Parametern	42
4.5	Korngrenzstreuung	43
4.5.1	Das Seto-Modell	45
4.5.2	Weiterentwicklungen des Seto-Modells	49
5	Schichtdeposition	53
5.1	RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung	53
5.2	Probenpräparation	58

5.2.1	Weitere Schichtcharakterisierung	61
6	Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen	63
6.1	Grundlagen zu Hall-Effekt-Messungen	63
6.1.1	Der Hall-Effekt	64
6.1.2	Die Van der Pauw-Messmethode	66
6.1.3	Fehler und deren Minimierung	67
6.2	Messaufbauten für Relaxationsmessungen	67
6.2.1	Messprogramm und Konfiguration der elektrischen Messgeräte	69
6.2.2	Design von Ofen und Probenhalter	71
II	Ergebnisse und Diskussion	77
7	Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Eigenschaften	79
7.1	Vorgehensweise	80
7.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen	81
7.3	Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen	86
7.3.1	In_2O_3	86
7.3.2	ITO	89
7.4	Diskussion und Zusammenfassung	91
7.5	Ausblick	98
8	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrischen Eigenschaften	101
8.1	Sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen	102
8.2	Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen	104
8.3	Literaturvergleich und Diskussion	109
8.4	Kinetik	115
8.5	Zusammenfassung	117
9	Einfluss der Depositionsparameter und der Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften	121
9.1	Undotiertes In_2O_3	125
9.1.1	Elektrische Eigenschaften	125
9.1.2	Strukturelle Untersuchung	132
9.1.3	Morphologie und Schichtwachstum	138
9.1.4	Zusammenfassung	140
9.2	Sn-Dotierung	141
9.2.1	Elektrische Eigenschaften	141
9.2.2	Sn-Anreicherung an der Oberfläche	146
9.2.3	Strukturelle Untersuchung	147
9.2.4	Morphologie	149

9.2.5 Zusammenfassung	150
9.3 Zr-Dotierung	150
9.3.1 Elektrische Eigenschaften	151
9.3.2 Zusammenfassung	155
9.4 H-Dotierung	155
9.4.1 Elektrische Eigenschaften	155
9.4.2 Strukturelle Untersuchung	158
9.4.3 Diskussion und Zusammenfassung	159
9.5 Vergleich der Dotierstoffe und Zusammenfassung	161
10 Korngrenzstreuung	165
10.1 Experimentelle Ermittlung der Korngrenzbarrieren	165
10.1.1 Methodik	165
10.1.2 Hall-Effekt-Messungen bei niedrigen Temperaturen	168
10.1.3 Korngrenzbarrierenhöhen	171
10.2 Simulation der Korngrenzbarriere mit MATLAB	175
10.2.1 Modell und Parameter	176
10.2.2 Energieverlauf	178
10.2.3 Einfluss der Modellparameter auf die Korngrenzbarriere	183
10.2.4 Vergleich zu Modellen in der Literatur	187
10.3 Vergleich von Experiment und Simulation	190
10.4 Bestimmung von N_{KG} und E_{CNL} für undotiertes In_2O_3	192
10.5 Diskussion	200
10.6 Zusammenfassung	205
11 Zusammenfassung und Ausblick	207
Literaturverzeichnis	215
Anhang	239
Abbildungsverzeichnis	249
Tabellenverzeichnis	253
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	255
Lebenslauf	257



Liste der verwendeten Abkürzungen

A	Akzeptor
AC	<i>Alternating Current</i> , Wechselstrom
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
a	Aktivität
B	magnetische Feldstärke
BNC	<i>Bayonet Neill Concelman</i>
bel. Einh.	beliebige Einheiten
β	Temperaturkoeffizient
CF	<i>Conflat</i>
c	Konzentration
D	Donator
D	Diffusionskoeffizient
D^C	chemischer Diffusionskoeffizient
D^S	Diffusionskoeffizient der Selbstdiffusion
D^{S*}	<i>Tracer</i> -Diffusionskoeffizient
DAISY-MAT	Darmstädter Integriertes System für Materialforschung
DC	<i>Direct Current</i> , Gleichstrom
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Dichtefunktionaltheorie
d	Schichtdicke
$\Delta_B G^\ominus$	Gibbs-Bildungsenergie bei Standardbedingungen
ΔH	Defektbildungsenthalpie
E	Energie
E_B	Energiebarriere an Korngrenzen
E_{BB}	Bandverbiegung
E_{CNL}	Energetische Lage des Ladungsneutralitätsniveaus, <i>Charge Neutrality Level</i>
E_D	Energie eines Donatorniveaus
E_F	Ferminiveau
E_G	fundamentale Energiebandlücke, <i>gap</i>
$E_{G,opt}$	optische Energiebandlücke
E_{LBM}	Energie des Leitungsbandminimums
$E_{LBM,KG}$	Energie des Leitungsbandminimums an der Korngrenze
E_{eff}^M	effektive Migrationsenergie

E_{VBM}	Energie des Valenzbandmaximums
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke
e	Elementarladung
ϵ	dielektrische Funktion
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_s	relative statische Permittivität
F	Kraft
f	Frequenz
f	Fermi-Verteilung
ϕ	elektrostatistisches Potential
ϕ_B	Potentialbarriere an Korngrenzen
Γ	Sprungfrequenz
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
I	elektrische Stromstärke
$I_{\text{KG,norm}}$	integrale Anzahl der Fallenzustände (bei Normalverteilung)
IR	Infrarot
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> , Zinn-dotiertes Indiumoxid
ITO _{0,5}	Zinn-dotiertes Indiumoxid (99,5 Gew.-% In ₂ O ₃ , 0,5 Gew.-% SnO ₂)
ITO ₂	Zinn-dotiertes Indiumoxid (98 Gew.-% In ₂ O ₃ , 2 Gew.-% SnO ₂)
ITO ₁₀	Zinn-dotiertes Indiumoxid (90 Gew.-% In ₂ O ₃ , 10 Gew.-% SnO ₂)
i	imaginäre Einheit
i	interstitielles Atom, Zwischengitteratom
j	elektrische Stromdichte
j_d	Driftstromdichte
k, \vec{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Korndurchmesser
LB	Leitungsband
LBM	Leitungsbandminimum
λ	Migrationslänge
λ_0	Mittlere freie Weglänge der Elektronen im Einkristall
λ_p	Plasmawellenlänge
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> , Molekularstrahlepitaxie
m_e	Ruhemasse des Elektrons
m^*	effektive Masse
m_e^*	effektive Masse der Elektronen im Leitungsband

$-1/m$	Exponent (allgemein) für die Beschreibung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck
$-1/m_\sigma$	Exponent für die Beschreibung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck
$-1/m_H$	Exponent für die Beschreibung der Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_0	Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall
μ_d	Drift-Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_H	Hall-Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_{ii}	Ladungsträgerbeweglichkeit durch ionisierte Störstellenstreuung
μ_{KG}	Ladungsträgerbeweglichkeit durch Korngrenzstreuung
μ_{ph}	Ladungsträgerbeweglichkeit durch Phononenstreuung
N	Zustandsdichte
N_A	Akzeptordichte
N_A^0	Dichte der neutralen Akzeptoren
N_A^-	Dichte der ionisierten Akzeptoren
N_D	Donatordichte
N_D^0	Dichte der neutralen Donatoren
N_D^+	Dichte der ionisierten Donatoren
N_{GF}	Dichte der Grenzflächenzustände
N_{KG}	Korngrenzfallenzustandsdichte [$1/\text{cm}^2\text{eV}$]
$N_{KG,norm}$	Korngrenzfallenzustandsdichte bei Normalverteilung [$1/\text{cm}^2$]
N_{LB}	Zustandsdichte im Leitungsband
n	Ladungsträgerkonzentration der Elektronen
\bar{n}	mittlere Ladungsträgerkonzentration
n_H	Hall-Ladungsträgerkonzentration der Elektronen
η_e	chemisches Potential der Elektronen
η_O	chemisches Potential von Sauerstoff
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i> , Laserstrahlverdampfen
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung
p	Ladungsträgerkonzentration der Löcher
p	Druck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
$p_{O_2}^\ominus$	Sauerstoffpartialdruck bei Standardbedingungen
Q	Gesamtladungsdichte
Q_{GF}	Grenzflächenladungsdichte

Q_{KG}	Korngrenzladungsdichte
Q_{RLZ}	Ladungsdichte der Raumladungszone
q	Einzelladung
R	elektrischer Widerstand
R	universelle Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	<i>Radio Frequency</i> , Radiofrequenz
R_{H}	Hall-Konstante
\vec{r}	Ort
r_{H}	Hall-Streufaktor
ρ	Ladungsdichte
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ_{st}	Standardabweichung der Normalverteilung
T	Temperatur
TCO	<i>Transparent Conducting Oxide</i> , transparentes leitfähiges Oxid
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Transmissionselektronenmikroskopie
t	Zeit
τ	Relaxationszeit zwischen zwei Stößen
τ_{diff}	Zeitkonstante
U	elektrische Spannung
U_{H}	Hall-Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> , Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie
u	Kristallpotential
V	Vakanz, Leerstelle
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
v_{d}	Driftgeschwindigkeit
w	Breite der Raumladungszone
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
x	molarer Anteil
x	Ortskoordinate
ψ	Bloch-Wellenfunktion
y	Ortskoordinate
Z	Ladungszahl

z	Ortskoordinate
ZIO	Zirkonium-dotiertes Indiumoxid
ZIO ₁	Zirkonium-dotiertes Indiumoxid (99 Gew.-% In ₂ O ₃ , 1 Gew.-% ZrO ₂)
ZIO ₂	Zirkonium-dotiertes Indiumoxid (98 Gew.-% In ₂ O ₃ , 2 Gew.-% ZrO ₂)
ζ	Anzahl benachbarter Plätze in der Kristallstruktur



1 Einleitung

Die Sauerstoffionenleitung in Metalloxiden ist eine vielseitig technologisch eingesetzte Materialeigenschaft [1, 2]. Zum Beispiel ist der Sauerstoffaustausch Voraussetzung für die Funktion von Feststoffelektrolyt-Brennstoffzellen [3], von Sauerstoffmembranen für die Gasseparation oder für katalytische Zwecke [4, 5] sowie von Gassensoren [6, 7]. Auch bei der Prozessierung oxidischer Materialien werden oftmals Ausheizprozesse verwendet, um Materialeigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, nach Wunsch einzustellen. Hierbei sind ebenfalls Kenntnisse über den Sauerstoffaustausch notwendig.

Häufig verwendete Methoden zur Untersuchung des Sauerstoffaustauschs sind Relaxationsmessungen der elektrischen Leitfähigkeit und der ^{18}O -Isotopenaustausch mit sich anschließender Sekundärionen-Massenspektrometrie. Bei letztgenannter Methode wird mittels ^{18}O -Markern ein Diffusionsprofil eingestellt und das Tiefenprofil vermessen. Über die Anpassung eines theoretischen Modells können die Kinetik der Sauerstoffdiffusion sowie der Grenzflächenreaktion ermittelt werden. Bei der Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit wird die Leitfähigkeitsänderung in Folge einer Änderung des Sauerstoffpartialdrucks gemessen. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass neben der Kinetik auch die Defektchemie untersucht werden kann. Kenntnisse über Punktdefekte und deren Gleichgewichte sind notwendig für das Verständnis elektrischer und chemischer Materialeigenschaften. Des Weiteren sind Relaxationsmessungen im Vergleich zum ^{18}O -Isotopenaustausch ideal geeignet, um hiermit auch Dünnschichten zu untersuchen, da aufgrund der oft sehr schnellen Diffusion sich die Einstellung eines Diffusionsprofils experimentell schwierig gestaltet.

Die Diffusion des Sauerstoffs in oxidischen Festkörpern erfolgt über geladene Punktdefekte, zum Beispiel über einen Leerstellen- oder Zwischengittermechanismus. Damit die Diffusion durch einen chemischen Gradienten als Triebkraft (ohne Anlegen eines elektrischen Potentials) erfolgt, muss daher auch der Elektronentransport im Material gewährleistet sein, da insgesamt Ladungsneutralität gilt. Gefragt sind an dieser Stelle sogenannte gemischte Leiter, welche sowohl Elektronen- als auch Ionenleitfähigkeit zeigen [8].

Ein Modellmaterial, das diese Eigenschaften aufweist, ist Indiumoxid. Bekannt ist Indiumoxid vor allem aus der technologischen Anwendung als Elektrodenmaterial in optoelektronischen Bauteilen [9–12], da es, zu der Gruppe der transparenten leitfähigen Oxide (TCO^1) gehörend, ideale Eigenschaften mitbringt, um Licht in Bauteile ein- oder auszukoppeln, und zugleich die elektrisch aktiven Schichten mit Strom versorgt. Hier kommt folglich nur die Eigenschaft als Elektronenleiter zum Einsatz. Im Rahmen des SFB 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“, in welchem die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, war eine der zahlreichen Fragestellungen, ob sich in organischen Leuchtdioden die Diffusion des Sauerstoffs aus der Elektrode in elektrisch

¹ *Transparent Conducting Oxide*

aktive Schichten auf die Lebensdauer auswirkt [13–15]. In diesem Kontext ist es zielführend, auch das ionenleitende Verhalten zu untersuchen.

Da Indiumoxid und insbesondere das mit Zinn dotierte Indiumoxid (ITO²) eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit aufweist, eignet es sich für die Messung des Sauerstoffaustauschs über Relaxationsmessungen der Leitfähigkeit. Bisher liegen nur wenige Untersuchungen zur Kinetik vor [13, 16–19]. Auch die grundlegende Defektchemie von Indiumoxid konnte trotz jahrzehntelanger Forschungsbemühungen noch nicht endgültig geklärt werden; sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen lieferten widersprüchliche Befunde [20–22]. Zu den eingesetzten Methoden gehörte ebenfalls die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit [23–26]. In Vorgängerarbeiten von Körber [27] und Wachau [19] wurden hierzu erste Relaxationsmessungen an Indiumoxid- und ITO-Dünnschichten durchgeführt, welche den Ausgangspunkt dieser Arbeit darstellen. Auch in dieser Arbeit werden für die Untersuchungen polykristalline Dünnschichten verwendet, da diese Probenform zum einen sehr gut für diese Methode geeignet ist und zum anderen die größte Anwendungsrelevanz hat [28].

Die Methode ist jedoch ausbaufähig, da sie mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit eine Materialeigenschaft untersucht, die sich als Kombination zweier grundlegender Größen darstellt: der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit. Dabei steht nur die Ladungsträgerkonzentration im direkten Zusammenhang mit der Defektchemie. Bei der Auswertung musste deshalb bisher angenommen werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant ist. Diese Annahme ist jedoch grundlegend falsch, da die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist [29, 30]. Der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit ist über die vorherrschenden Streumechanismen gegeben. Für Indiumoxid sind vor allem die Streuung an ionisierten Störstellen, Phononen und Korngrenzen relevant [29, 31]. Es ist folglich eine Notwendigkeit, den hieraus entstehenden Fehler zu eliminieren. Die Ladungsträgerkonzentration muss direkt gemessen werden.

Von Wachau wurde bereits in der 2. Förderperiode des SFB 595 mit der Konzeption eines entsprechenden Messplatzes begonnen, in dem die Ladungsträgerkonzentration *in-situ* über eine Hall-Effekt-Messung bestimmt wird. Dieser einzigartige Messplatz wurde im Rahmen dieser Arbeit fertiggestellt (3. Förderperiode). Eine Herausforderung stellte dabei die Entwicklung von Miniaturöfen und -probenhaltern dar, welche den speziellen Betriebsanforderungen genügten.

Wie vermutet zeigte sich, dass neben der Ladungsträgerkonzentration auch die Ladungsträgerbeweglichkeit eine Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zeigt. Das beobachtete Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit in den polykristallinen Schichten kann der Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen zugeordnet werden. Im weiteren Kontext stellte sich heraus, dass es für das Verständnis der Relaxationsmessungen, welche in Abhängigkeit von Temperatur oder Sauerstoffpartialdruck durchgeführt wurden, notwendig ist, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Schichten zunächst genauer zu charakterisieren. Ein Grund hierfür war, dass allein durch eine Änderung der Prozessgaszusammensetzung (Variation des Sauerstoffanteils)

² Indium Tin Oxide

die Eigenschaften so stark verändert worden waren, dass auch nach tagelangem Ausheizen bei 600 °C immer noch Unterschiede der Leitfähigkeit vorlagen. Deswegen wurde der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen auf den Einfluss der Depositionsparameter auf die elektrischen Raumtemperatureigenschaften sowie Struktur und Morphologie gelegt. Die Ergebnisse zeigten den starken Einfluss der Korngrenzstreuung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auf und motivierten dazu, eine detaillierte Untersuchung der Korngrenzstreuung durchzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die chemische und physikalische Natur des Dotierelements als auch seine Konzentration entscheidend sind für das Erreichen hoher Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Letztendlich steht mit der Fertigstellung des Aufbaus für *in-situ* Messungen von Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit ein Instrument zur Verfügung, mit dem nicht nur der Sauerstoffaustausch und die Defektchemie ohne den Fehler der veränderlichen Beweglichkeit untersucht werden können, sondern mit dem auch Informationen zu den zugrundeliegenden Streumechanismen erhalten werden können. Mit dem Aufbau können außerdem gezielt elektrische Eigenschaften über die *in-situ* Überwachung bei Ausheizprozessen eingestellt werden [32].

Gliederung der Arbeit

Teil I – Grundlagen und Methoden

In Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern, ausgehend von einem idealen Halbleiter, vorgestellt. Im Anschluss wird die Bildung von Punktdefekten und deren Einfluss auf die Dotierbarkeit beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer Betrachtung von inhomogenen Ladungsverteilungen an Grenz- und Oberflächen.

Kapitel 3 stellt das untersuchte Material Indiumoxid insbesondere im Hinblick auf die Defektstruktur vor. Dabei wird zunächst das undotierte Indiumoxid behandelt und im Anschluss auf die in dieser Arbeit verwendeten Dotierelemente Zinn, Zirkonium und Wasserstoff eingegangen. Es schließt sich eine Vorstellung zur Thematik der Diffusion an.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Ladungsträgerbeweglichkeit: Nach einer allgemeinen Vorstellung auftretender Streumechanismen werden die für einkristallines Indiumoxid relevanten Mechanismen aufgezeigt. Eine Sammlung zu Literaturdaten von Indiumoxid unterschiedlicher Dotierung und Probenform folgt. Da die Korngrenzstreuung, welche bei polykristallinen TCOs dominant ist, einen Schwerpunkt in dieser Arbeit einnimmt, werden hierzu Grundlagen und das häufig zur Beschreibung von Korngrenzstreuung verwendete Seto-Modell vorgestellt.

In Kapitel 5 wird zunächst in das Funktionsprinzip der Magnetron-Kathodenzerstäubung eingeführt, wobei ein Augenmerk auf dem Energieeintrag durch auftreffende Teilchen während des Wachstumsprozesses liegt. Außerdem wird die Durchführung der Schichtdeposition im Hinblick auf Targetmaterialien und Depositionsparametern beschrieben.

In Kapitel 6 werden Grundlagen und Durchführung der Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen beschrieben. Ein Schwerpunkt hier liegt auf der Präsentation der Aufbauten für die Relaxationsmessungen, deren Fertigstellung in dieser Arbeit erfolgte.

Teil II – Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 7 analysiert den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit. Dafür kommen zeitabhängige Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen (bei konstanter Zusammensetzung des Messgases) zum Einsatz. Es werden unterschiedliche Dotierungen des Indiumoxids sowie mit verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas abgeschiedene Schichten untersucht. Die Ergebnisse legen nahe, eine Charakterisierung der Struktur und Morphologie der Schichten vorzunehmen.

In Kapitel 8 wird die Relaxation der Ladungsträgerkonzentration sowie der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (bei konstanter Temperatur) vorgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse zur Defektchemie erfolgt anhand der Steigungen im Brouwer-Diagramm. Die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit dem Sauerstoffpartialdruck bzw. der Ladungsträgerkonzentration wird untersucht, und die Korngrenzstreuung kann unter den gegebenen Messbedingungen als vorherrschender Streumechanismus identifiziert werden. Des Weiteren werden Ergebnisse zur Kinetik präsentiert.

Kapitel 9 schließt sich an mit einer Untersuchung des Einflusses von Depositionsparametern und Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit (bei Raumtemperatur), wobei als Dotierelemente in dieser Arbeit Zinn, Zirkonium und Wasserstoff verwendet werden. In diesem Zusammenhang werden auch Struktur und Korngrößen sowie Anreicherungen von Dotierelementen untersucht, um mögliche Korrelationen aufzudecken. Es wird gezeigt, dass Dotierelement und -konzentration die Korngrenzeigenschaften und damit auch die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflussen.

Kapitel 10 konzentriert sich auf die Korngrenzstreuung: Die Höhen der Korngrenzbarrieren werden aus experimentellen Daten bestimmt und mit simulierten Daten verglichen. Der Einfluss der Dotierung auf die Barrierenhöhe kann bewiesen werden. Für die Simulation wird ein neues, auch für entartete Halbleiter gültiges Modell entwickelt. Die Fallenzustandsdichte an der Korngrenze sowie die Position des Ladungsneutralitätsniveaus einer nominell oxidierten Indiumoxid-Schicht werden exemplarisch bestimmt.

Jeweils am Ende jeden Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefasst. Kapitel 11 gibt eine abschließende Zusammenfassung und einen Ausblick.

Teil I

Grundlagen und Methoden



2 Halbleiter und Defekte

In diesem Kapitel werden grundlegende Eigenschaften von Halbleitern vorgestellt. Zunächst soll dabei erläutert werden, was eine Energiebandstruktur ist und inwiefern sie die elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Anschließend werden Punktdefekteigenschaften diskutiert und Dotierkonzepte und Dotierlimitierungen vorgestellt. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Abschnitt über inhomogen verteilte Ladungen aufgrund von Ober- bzw. Grenzflächenzuständen. Die Grundlagen des Kapitels sind, insofern nicht differenziert angegeben, den Arbeiten [33–38] entnommen.

2.1 Elektronische Halbleitereigenschaften

Bandstrukturen helfen die physikalischen Eigenschaften von Halbleitern zu verstehen, insbesondere im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit. Zunächst soll erläutert werden, in welchen Aspekten ein im Halbleiter befindliches Elektron sich in seinen Eigenschaften von einem nahezu freien Elektron unterscheidet. Generell kann ein Elektron in einem periodischen Kristallgitter mit einer Bloch-Welle $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ mit dem Wellenvektor \vec{k} am Ort \vec{r} beschrieben werden; diese stellt die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem Kristallpotential dar:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.1)$$

Hierbei ist $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion des Kristallpotentials; sie „modelliert“ die Wellenfunktion. Für nahezu freie Elektronen ist nur der Exponentialterm der Gleichung zu berücksichtigen ($u_{\vec{k}}(\vec{r}) = 1$). Aus der Berechnung der potentiellen Energie des Elektrons in Abhängigkeit des Wellenvektors ergibt sich die energetische Bandstruktur. Für ein nahezu freies Elektron ist sie parabelförmig. Die Bandstruktur der Elektronen im Kristall hingegen wird durch das Potential der positiven Atomrümpfe geprägt: Es ist energetisch günstiger, Elektronen nahe der Atomrümpfe anzuhäufen als zwischen den Atomrümpfen. Dies ist die Ursache für die Entstehung einer energetischen Bandlücke E_G ¹. Ein weiterer Unterschied in der Bandstruktur der Elektronen im Kristallpotential gegenüber nahezu freien Elektronen ist die Form der Bänder: Diese sind nicht mehr parabelförmig, sondern – abhängig von der Stärke der Wechselwirkung mit dem Kristallpotential – stärker oder schwächer, positiv oder negativ gekrümmt. Zudem ist die Bandstruktur wie auch das Kristallpotential richtungsabhängig. In den Maxima und Minima der Bänder kann die Bandform dennoch mit einer Parabel genähert werden. Über die Krümmung der Parabel wird der Zusammenhang zur effektiven Masse m^* der Elektronen bzw. Löcher erhalten (Gleichung 2.2).

¹ Gap – Lücke

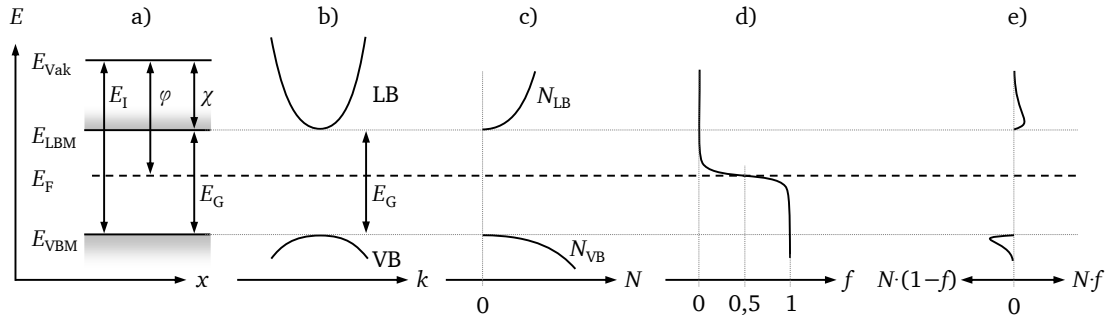


Abbildung 2.1: a) Energiebanddiagramm eines Halbleiters mit den Energiegrößen Valenzbandmaximum (VBM), Fermi-niveau (F), Leitungsbandminimum (LBM), Vakuumniveau (Vak), Bandlücke (G), Ionisationspotential (I), Austrittsarbeit (φ) und Elektronenaffinität (χ), b) Energie-dispersive Dispersion von Valenz- und Leitungsband, c) Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband, d) Fermifunktion für Elektronen, e) Anzahl der durch Elektronen besetzte Zustände [38].

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2.2)$$

Dabei ist \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Die effektive Masse ist somit antiproportional zur Krümmung der Bänder. Die eigentliche physikalische Masse der Elektronen bzw. Löcher ändert sich dabei nicht. Die effektive Masse ist vielmehr ein Hilfsmittel, um auszudrücken, wie sich die Beschleunigung durch das elektrische Feld des Kristallpotentials auf die Teilchen auswirkt. Sie hat direkten Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit und damit auch auf die Leitfähigkeit (vgl. Gleichung 4.3).

Für die elektronischen Transporteigenschaften ist die Besetzung der Energiebänder entscheidend. Voll besetzte Bänder tragen nicht zum Ladungstransport bei, da es keine energetisch günstig liegenden freien Zustände gibt, in die die Ladungsträger gestreut werden können. In teilweise besetzten Bändern tragen sowohl Elektronen als auch Löcher zum Strom bei. Bei Halbleitern wird zwischen vollständig besetzten Valenzbändern (VB) und unbesetzten Leitungsbändern (LB) unterschieden. Valenzbänder und Leitungsband sind im Energiebanddiagramm durch die Bandlücke voneinander getrennt (siehe Abbildung 2.1 a)). Die Zustandsdichte des Leitungsbands N_{LB} zeigt in der Näherung parabolischer Bänder, das heißt nahe am Leitungsbandminimum LBM, eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Energie:

$$N_{\text{LB}}(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E - E_{\text{LBM}}} \quad (2.3)$$

Dabei ist m_e^* die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände wird durch die Fermifunktion $f(E)$ gegeben (Gleichung 2.4, siehe hierzu auch Abbildung 2.1 d)).

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - \eta_e}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Hierbei ist η_e das chemische Potential der Elektronen, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Am absoluten Nullpunkt der Temperatur entspricht η_e der Fermi-Energie E_F ; bei dieser Energie ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $1/2$. Da der Unterschied zwischen η_e und E_F für üblicherweise verwendete Temperaturen nur marginal ist, werden die beiden Größen synonym verwendet.

Um die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen n im Leitungsband zu bestimmen, wird die Zustandsdichte im Leitungsband mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gewichtet und über die Energie integriert:

$$n = \int_{E_{\text{LBM}}}^{\infty} N_{\text{LB}}(E) \cdot f(E) dE \quad (2.5)$$

Somit befinden sich bei $T = 0 \text{ K}$ keine Ladungsträger im Leitungsband. Mit steigender Temperatur weicht die Fermi-Verteilung auf und Elektronen können in das Leitungsband angeregt werden. Die Ladungsträgerkonzentration der Löcher p ergibt sich analog zu n . Da die Bandkrümmungen von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum in der Regel jedoch verschieden sind, ergeben sich unterschiedliche Zustandsdichten und entsprechend auch unterschiedliche effektive Massen für Elektronen und Löcher. Damit die Ladungsneutralität gewahrt bleibt, hat dies eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Folge. Die Anzahl der durch Elektronen besetzten Zustände für unterschiedlich gekrümmte Bänder ist in Abbildung 2.1 e) gezeigt.

Liegt das Fermi-niveau mehr als $3k_B T$ unterhalb des Leitungsbands, kann die Fermifunktion mit der Boltzmann-Näherung beschrieben werden, da der Exponent wesentlich größer als 1 ist. Der Halbleiter wird als nicht entarteter Halbleiter bezeichnet. In diesem Fall vereinfacht sich der Ausdruck für die Ladungsträgerkonzentration bei parabolischen Bändern zu:

$$n \approx N_{\text{LB,eff}} \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{LB}} - E_F}{k_B T} \right) \quad \text{mit} \quad N_{\text{LB,eff}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.6)$$

Hierbei ist $N_{\text{LB,eff}}$ die effektive Zustandsdichte des Leitungsbands.

Ist die Energiedifferenz zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-niveau wesentlich kleiner als $3k_B T$, bzw. liegt das Fermi-niveau im Leitungsband, so ist der Halbleiter entartet und die Boltzmann-Näherung ungültig.

2.2 Defekte

Defekte spielen eine wichtige Rolle für die Funktionalität von Halbleiterbauteilen. Es gibt unterschiedliche Arten von Defekten, welche entsprechend ihrer Dimensionalität eingeordnet werden können. So gibt es dreidimensionale Defekte (Zweitphasen, Poren usw.), zweidimensionale Defekte (z.B. Oberflächen und Korngrenzen), eindimensionale Defekte (Versetzungen) und nulldimensionale Defekte, die sogenannten Punktdefekte.

Die in dieser Arbeit wichtigsten Defekte sind Korngrenzen, da sie starken Einfluss auf die Streuung von Ladungsträgern haben (siehe Kapitel 4.5), und Punktdefekte. Für die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit eines Materials, welche proportional zur Ladungsträgerkonzentration ist, müssen unweigerlich die Eigenschaften der Punktdefekte betrachtet werden. Für die technologische Anwendung reicht meist die intrinsisch gegebene Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern nicht aus. Durch Dotierung des Halbleiters mit Fremdatomen, die mehr oder weniger Valenzelektronen als das Wirtsgitter besitzen, können zusätzlich extrinsische Ladungsträger erzeugt werden. Weist das Dotieratom ein Valenzelektron mehr auf als das im Gitter zu ersetzende Wirtsatom, so handelt es sich um einen Donator, und es wird eine n-Dotierung erreicht. Besitzt es ein Valenzelektron weniger, so stellt es einen Akzeptor und entsprechend eine p-Dotierung dar.

Dotieren ist gleichzusetzen mit dem Einbringen von Defektzuständen in der Nähe der Bandkanten. Je nach Lage des Ferminiveaus sind die Dotierzustände besetzt oder nicht besetzt; auch hier ist die Fermifunktion gültig. Ein Beispiel ist hierfür in Abbildung 2.2 a) anhand eines Energiebanddiagrammschemas mit einem Donator- und einem Akzeptordefektniveau gezeigt. Donatorzustände sind im besetzten Zustand neutral (D^0) und im unbesetzten Fall positiv geladen (D^+), die zugehörigen Zustandsdichten sind N_D^0 und N_D^+ . Akzeptorzustände sind unbesetzt neutral (A^0) und besetzt negativ geladen (A^-) mit den Zustandsdichten N_A^0 und N_A^- . Insgesamt muss Ladungsneutralität gewahrt werden:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (2.7)$$

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Indiumoxid, einem n-Halbleiter, weswegen diese nun betrachtet werden sollen. Bei Raumtemperatur ist für dotierte Halbleiter die Zahl der intrinsischen Ladungsträger (Elektronen und Löcher), die aus thermischer Anregung über die Bandlücke resultieren, gering im Vergleich zur Elektronenanzahl, die aus der Ionisierung der Donatoratome resultieren. Der Grund dafür ist, dass die Bandlückenenergie in der Größenordnung einiger eV liegt und damit groß ist gegenüber der Ionisierungsenergie der Donatoren, welche in der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur (26 meV) einzuordnen ist. Das heißt: $n \gg p$. Bei höheren Temperaturen nimmt die Eigenleitung zu, was eine Verschiebung des Ferminiveaus in Richtung der Bandmitte zur Folge hat.

Generell kann zwischen nicht kompensierten Halbleitern (z. B. In_2O_3) und kompensierten Halbleitern (z. B. ITO) unterschieden werden. Für nicht kompensierte n-Halbleiter gilt $N_D^+ \gg N_A^-$.

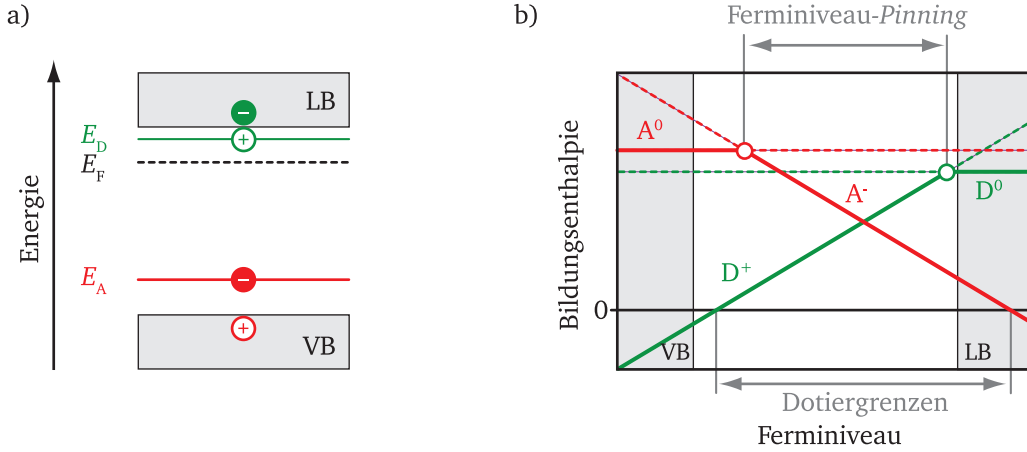


Abbildung 2.2: a) Energiebanddiagramm eines Halbleiters mit einem Akzeptor- und einem Donatordefektniveau. Bei der angegebenen Lage des Fermi-niveaus sind beide Defekte geladen. b) Defektbildungsenthalpien der in a) gezeigten Defekte in Abhängigkeit der Position des Fermi-niveaus. Die stabilen Ladungszustände sind mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet, instabile Ladungszustände gestrichelt. Die Dotiergrenzen sind markiert, ebenso wie der Bereich, auf den das Fermi-niveau (unter Voraussetzung gleicher Defektkonzentrationen) *gepinnt* ist.

Daraus resultiert bei Raumtemperatur $n \approx N_D^+$. Für kompensierte n-Halbleiter hingegen ist die Zahl der negativen Akzeptoren nicht mehr zu vernachlässigen, weshalb $n \approx N_D^+ - N_A^-$ gilt. Die Kompensation der positiven Donatoren tritt insbesondere durch die spontane Bildung von intrinsischen, kompensierenden Defekten auf und wird als Selbstkompensation bezeichnet. Diese Thematik wird im nächsten Abschnitt 2.2.1 detailliert behandelt.

2.2.1 Thermodynamik von Punktdefekten und Dotierbarkeit

Die Defektbildungsenthalpie eines geladenen Defekts ist von der Position des Fermi-niveaus sowie der energetischen Lage des Defektniveaus abhängig. Die Defektbildungsenthalpie ΔH lässt sich wie folgt über Gleichung 2.8 beschreiben [39, 40]:

$$\Delta H (\text{Defekt}, q) = \Delta H (\text{Defekt}, q = 0) + q \cdot \{ E_{\text{Defektniveau}} - E_F (\eta_O) \} \quad (2.8)$$

Für oxidische Materialien ist die Position des Fermi-niveaus vom chemischen Potential des Sauerstoffs η_O (siehe Seite 32) abhängig, welches im weiteren Verlauf der Arbeit einen wichtigen Aspekt darstellt. Die Ladung q ist für Donatoren positiv und für Akzeptoren negativ. Die Defektbildungsenthalpie des ungeladenen Defekts $\Delta H (\text{Defekt}, q = 0)$ entspricht der Gesamtenergie, die aufgebracht werden muss, um einen ungeladenen Defekt in ein perfektes Gitter einzufügen [39]. Ob ein Defekt im geladenen oder ungeladenen Zustand vorliegt, richtet sich danach, welcher der Zustände die niedrigere Defektbildungsenthalpie aufweist. Die Defektbildungsenthalpie eines geladenen Defekts kann, je nach Lage des Fermi-niveaus relativ zum Defektniveau, energetisch günstiger bzw. ungünstiger sein gegenüber dem ungeladenen Zustand. Ursache für die fermi-niveau-abhängige Bildungsenthalpie ist der Ladungsübertrag vom Defekt in das Ladungs-

reservoir des Festkörpers, woraus ein Energiegewinn resultiert. Dieser Ladungsübertrag führt wiederum zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus.

Anhand eines Beispiels soll veranschaulicht werden, wie sich die Defektbildungsenthalpien für ein Donator-/Akzeptorpaar als Funktion der Fermienergie verhalten. Außerdem sollen die Begriffe Selbstkompensation und Fermi-niveau-Pinning daran erläutert und die Dotiergrenzen aufgewiesen werden. Das Beispiel zeigt einen Halbleiter mit einem Akzeptordefekt, dessen Energieniveau etwas über dem Valenzbandmaximum liegt, und einem Donatordefekt mit einem Energieniveau knapp unterhalb des Leitungsbandminimums (siehe Abbildung 2.2 a)). Die Defekte können die Ladungszustände 0 und +1 (Donator) bzw. 0 und -1 (Akzeptor) annehmen. In Abbildung 2.2 b) ist die Defektbildungsenthalpie in Abhängigkeit der Position des Fermi-niveaus skizziert. Die Umladungspunkte (Markierung mit Kreis) der Defekte befinden sich an den energetischen Positionen der Defektniveaus im Banddiagramm. Es ist immer derjenige Ladungszustand stabil, der die niedrigere Defektbildungsenthalpie aufweist. Das Fermi-niveau kann durch Dotierung jedoch nicht beliebig weit in Richtung von Leitungsband bzw. Valenzband geschoben werden. Es gibt energetische Grenzen, sogenannte **Dotiergrenzen**. Diese resultieren daraus, dass die spontane Bildung kompensierender Defekte einsetzt, da deren Defektbildungsenthalpie kleiner null ist. Dieser Effekt wird als **Selbstkompensation** bezeichnet und verhindert, dass sich das Fermi-niveau weiter verschiebt. Je nach Lage der energetischen Positionen der Defekte, den absoluten Defektbildungsenthalpien und der Defektkonzentration kann das Fermi-niveau jedoch auch nicht bis an die Dotiergrenze geschoben werden. In vielen Halbleitern tritt **Fermi-niveau-Pinning**² auf, wodurch der mögliche Energiebereich für die Fermi-niveauposition verschmälert wird bzw. im Extremfall auf eine einzige mögliche Energie reduziert wird. Ursache hierfür ist die Wahrung der Ladungsneutralität. Unter der Annahme gleicher Defektkonzentrationen N_D und N_A im diskutierten Beispiel ist Ladungsneutralität nur dann gegeben, wenn beide Defekte geladen sind – dies entspricht dem Bereich zwischen den Umladungspunkten. Das Fermi-niveau wird also auf diesen Bereich *gepinnt*.

Im Gegensatz zum hier dargestellten Festkörper liegen in realen Materialien oft mehr als zwei Defekte vor, welche unterschiedliche Ladungszustände und Bildungsenthalpien aufweisen. Die Defektbildungsenthalpie-Diagramme werden folglich komplizierter.

Die Selbstkompensation ist der wichtigste die Dotierung limitierende Faktor. Andere Einschränkungen der Dotierbarkeit können sich durch eine reduzierte Löslichkeit des Dotierelements sowie aus der energetischen Lage des Dotierniveaus ergeben [41]. Liegt das Dotierniveau weit weg vom Band, so ist die Ionisierung energetisch ungünstig. Man spricht von tiefen Störstellen.

2.2.2 Die Kröger-Vink-Notation

Um Punktdefekte hinsichtlich ihrer Position im Kristallgitter und ihrer Ladung zu beschreiben, wird üblicherweise die Kröger-Vink-Notation verwendet [8]. Die Grundform der Notation sieht dabei wie folgt aus: $X_{\text{Platz}}^{\text{Ladung}}$. Hierbei bezeichnet X das betreffende Element. Befindet sich eine

² to pin – verankern, feststecken

Leerstelle auf einer regulären Atomposition, wird dies mit „V“³ gekennzeichnet. Der tiefgestellte Index gibt den Platz im Gitter an, auf dem sich der Defekt befindet. Handelt es sich um einen Zwischengitterplatz, ist dies für interstitiell mit „i“ gekennzeichnet. Der hochgestellte Index gibt die Ladung an, die der Defekt gegenüber dem regulären (perfekten) Platz hat. Ist der Defekt positiv gegenüber dem Gitter geladen, wird dies mit „•“ angezeigt (pro zusätzliche positive Ladung ein „•“). Bei negativer Ladung gegenüber dem Gitter zeigt eine entsprechende Anzahl von „/“ dies an. Verhält sich der Defekt neutral relativ zum Gitter, erfolgt die Angabe mit „×“.

Zur Veranschaulichung seien einige Beispiele anhand von Indiumoxid In_2O_3 genannt:

$\text{In}_{\text{In}}^{\times}$	Ein Indium-Ion befindet sich auf einem regulären Indium-Platz.
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Eine zweifach positiv geladene Sauerstoffvakanz.
$\text{O}_i^{\prime\prime}$	Ein zweifach negativ geladenes Sauerstoffion auf einem Zwischengitterplatz (interstitieller Sauerstoff).
$\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}$	Ein Zinnatom sitzt auf einem Indium-Platz mit einfach positiver Ladung (Donator-Dotierung, ein Elektron wird an das Gitter abgegeben).

2.3 Inhomogene Ladungsverteilung an Grenzflächen

Bisher wurden nur örtlich homogene Ladungsverteilungen in Halbleitern diskutiert. In Halbleiter-Bauteilen, wie zum Beispiel Solarzellen und Leuchtdioden, ist jedoch eine räumlich sich ändernde Ladungsverteilung grundlegend für die Bauteilfunktion. Dies wird durch Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien gegeben. Doch nicht nur innerhalb ganzer Bauteile, auch innerhalb eines Materials beeinflussen räumlich variierende Ladungsträgerkonzentrationen die elektronischen Materialeigenschaften, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit.

Örtlich unterschiedliche Ladungsträgerdichten haben eine ortsabhängige Lage der Bandkanten relativ zum Fermi-niveau zur Konsequenz. Im Gleichgewicht gleicht sich das elektrochemische Potential der Ladungsträger in einem Bauteil bzw. einem Material durch Diffusion und Drift der Ladungsträger an. Das elektrochemische Potential der Elektronen entspricht dem Fermi-niveau, welches im Gleichgewicht räumlich konstant ist. Der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichteverteilung ρ , elektrostatischem Potential ϕ und elektrischem Feld \mathcal{E} , welches auf die Ladungsträger wirkt, wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben. Diese ergibt sich für den eindimensionalen Fall wie folgt:

$$\rho(x) = -\epsilon_0 \epsilon_s \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \quad (2.9)$$

Dabei ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_s die relative statische Permittivität, eine Materialkonstante. Die Energie E ergibt sich aus dem elektrostatischen Potential ϕ über $E = -q \cdot \phi$.

³ vacancy – Leerstelle

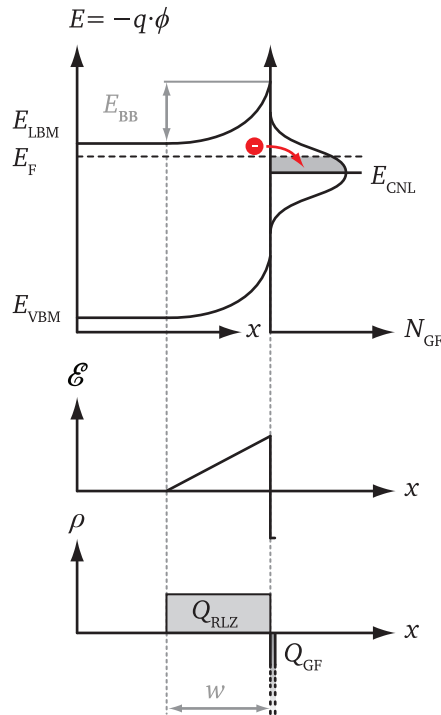


Abbildung 2.3: Verlauf von Energiebändern, elektrischem Feld \mathcal{E} und Ladungsträgerdichteverteilung ρ an einer n-Halbleiter-Grenzfläche mit Grenzflächenzustandsdichte N_{GF} unter Verwendung der *Depletion Approximation*.

Grenzflächenzustände und Anpassung an das Ladungsneutralitätsniveau

An Oberflächen, Hetero- und Homogrenzflächen liegen in der Regel gebrochene Bindungen vor, sogenannte *Dangling Bonds*⁴, da die dort befindlichen Atome nicht in alle Richtungen über Bindungspartner verfügen. Die energetischen Zustände der *Dangling Bonds* liegen meist in der Bandlücke und können mit einer Grenzflächenzustandsdichte N_{GF} beschrieben werden. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} ⁵ der Grenzflächenzustände gibt dasjenige Energieniveau an, bei welchem die Grenzflächenzustände ungeladen sind. Liegt das Fermi-niveau im Halbleiter oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus, ist für ein Angleichen des elektrochemischen Potentials ein Elektronenübertrag vom Halbleiter in die Grenzflächenzustände notwendig. Der Halbleiter verarmt in der Nähe der Grenzfläche an Elektronen, eine Raumladungszone bildet sich aus. In diesem Bereich liegen nicht-kompensierte, positive Störstellen vor. Die Ladungsträgerdichteverteilung $\rho(x)$ ist somit örtlich variabel und $\neq 0$. Die Energiebänder biegen zur Grenzfläche nach oben. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Im umgekehrten Fall, wenn die Lage der Fermi-niveaus unterhalb des Ladungsneutralitätsniveaus der Oberflächenzustände befindlich ist, werden Elektronen von den Oberflächenzuständen in den Halbleiter übertragen, und es bildet sich eine Anreicherungsrandschicht aus. Die Energiebänder biegen zur Grenzfläche nach unten.

Der Ladungsübertrag vom Halbleiter in die Grenzflächenzustände kommt dann zum Erliegen, wenn sich das Fermi-niveau angeglichen hat. Insgesamt gilt auch hier Ladungsneutralität, das

⁴ ungesättigte Bindung

⁵ *Charge Neutrality Level* – Ladungsneutralitätsniveau

heißt die Ladung der Raumladungszone Q_{RLZ} und die der Grenzfläche Q_{GF} ergeben in Summe null:

$$Q_{\text{RLZ}} + Q_{\text{GF}} = 0 \quad (2.10)$$

In dem in Abbildung 2.3 gezeigten Fall weist der Halbleiter eine Verarmungsrandschicht auf. Diese kann je nach Material wenige Nanometer oder deutlich mehr in das Volumen hineinreichen. An dieser Stelle wird häufig die *Depletion Approximation*⁶ verwendet, welche die Vereinfachung macht, dass im Bereich der Raumladungszone w alle Störstellen ionisiert sind. Dies wird durch einen abrupten Anstieg der Ladungsdichteverteilung beschrieben. Im Rahmen der *Depletion Approximation* ergibt sich aus der Poisson-Gleichung 2.9 ein parabolischer Bandverlauf, und die Breite der Raumladungszone w kann wie folgt beschrieben werden:

$$w = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_s E_{\text{BB}}}{q^2 N_{\text{D}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist E_{BB} die Bandverbiegung und q die Einzelladung. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material In_2O_3 handelt es sich jedoch um einen in der Regel entartet vorliegenden n-Halbleiter. Für entartete Halbleiter ist die *Depletion Approximation* ungültig, die Annahme einer abrupten Änderung in der Ladungsdichteverteilung kann hier nicht gemacht werden. Die Poisson-Gleichung muss daher für entartete Halbleiter numerisch gelöst werden.

⁶ Verarmungsnäherung



3 Indiumoxid

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften von Indiumoxid vorgestellt. Im Hinblick auf die Untersuchung des Sauerstoffaustauschs ist vor allem die Defektstruktur des intrinsischen und des dotierten Indiumoxids von Bedeutung. Zudem wird die Diffusion der Defektspezies beleuchtet.

3.1 Kristallstruktur

Indiumoxid (In_2O_3) tritt in zwei stabilen polymorphen Modifikationen auf. Es kann sowohl in der kubisch innenzentrierten Bixbyit-Struktur kristallisieren als auch in einer rhomboedrischen Korundstruktur. Die bei Atmosphärendruck auftretende und deswegen technisch relevante Struktur ist die kubische Bixbyit-Struktur mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ und einer Gitterkonstanten von $10,117 \text{ \AA}$ [42]. Diese ist eine $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur des Fluorits, bei der insgesamt acht Fluoritelementarzellen die In_2O_3 -Elementarzelle bilden. Im Gegensatz zur regulären Fluoritstruktur sind jedoch ein Viertel der Anionenplätze vakant. Hierbei handelt es sich bei In_2O_3 um sogenannte „strukturelle“ Sauerstoffleerstellen, welche eine Verzerrung des Gitters bedingen. Insgesamt ergibt sich eine 80 Atome enthaltende Einheitszelle. Alle Sauerstoffplätze sind äquivalent und vierfach koordiniert. Durch die Verzerrung des Gitters resultieren jedoch zwei unterschiedlich verzerrte Indiumplätze, welche beide sechsfach koordiniert sind. Es wird deshalb nach Wyckoff [43] zwischen d- und b-Positionen unterschieden. Der Sauerstoff belegt die e-Positionen. Ein Ausschnitt der Struktur ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

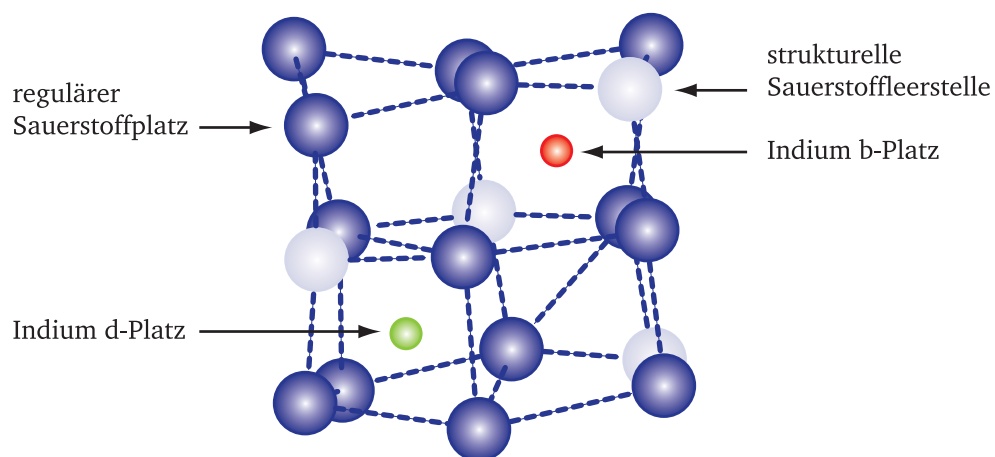


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus der Bixbyit-Struktur des Indiumoxids (nach [44]).

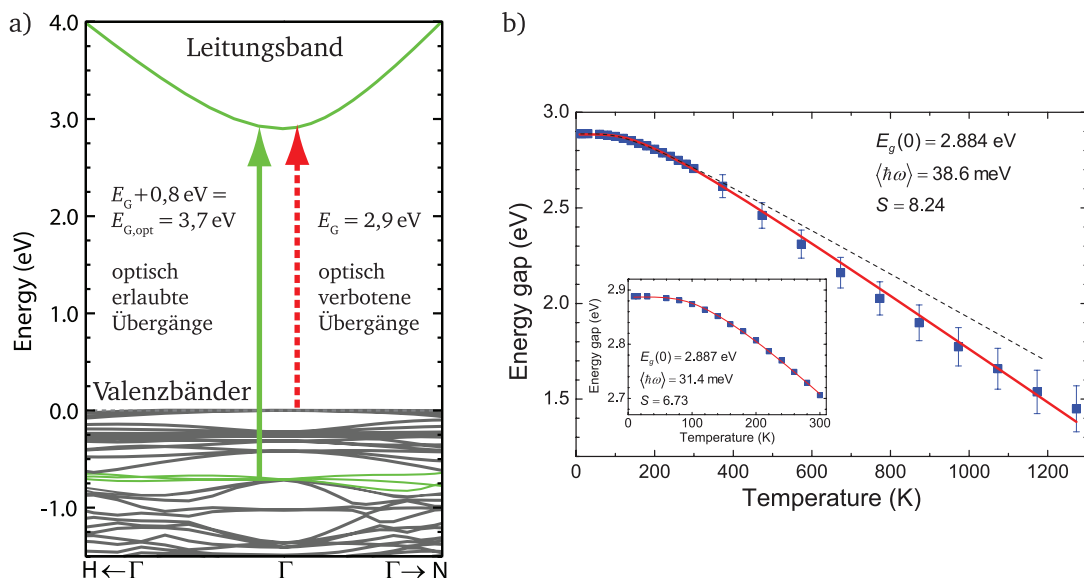


Abbildung 3.2: a) Berechnete Bandstruktur von In_2O_3 . Optisch verbotene und erlaubte Energieübergänge sind markiert. (Reprinted figure with permission from [12], Copyright 2008 by the American Physical Society.) b) Temperaturabhängigkeit der Energiebandlücke: Die blauen Punkte stellen Werte aus Transmissionsmessungen dar, die rote Linie ist ein mittels des Oszillator-Modells erhaltener Fit. (Reprinted with permission of [45], Copyright 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.)

3.2 Elektronische Struktur

Indiumoxid kann als transparentes leitfähiges Oxid in die Gruppe der Halbleiter eingeordnet werden. Die für ein transparentes leitfähiges Oxid ausschlaggebenden Eigenschaften sind auf den ersten Blick widersprüchlich: Um im sichtbaren Wellenlängenbereich Transparenz aufzuweisen, muss die Bandstruktur eine Bandlücke E_G von mindestens 3 eV aufweisen. Gleichzeitig sollen aber freie Ladungsträger zur Verfügung stehen, um die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Hierfür muss das Fermi-niveau nahe an bzw. innerhalb des Leitungsbands liegen, was durch gezielte Dotierung der Materialien erreicht werden kann. In diesem Zusammenhang sind Bandstruktur, Defektchemie und Dotierung von grundlegender Bedeutung für das Verständnis und die Optimierung der Materialeigenschaften (vgl. auch Abschnitte 3.3 und 3.4).

Die Bestimmung der Bandstruktur und insbesondere des Typs und der Größe der Bandlücke von In_2O_3 , beschäftigt seit Jahrzehnten viele Forscher, da es zahlreiche sich scheinbar widersprechende Experimente gibt. Aus optischen Messungen folgte, die Bandlücke sei etwa 3,75 eV groß [9, 46]; aus photoelektronenspektroskopischen Messungen ergab sich ein Wert von etwa 2,8 eV [47–49]. Erst um das Jahr 2008 konnte durch DFT-Berechnungen der optischen Übergänge eine Erklärung gefunden werden für die beobachteten Diskrepanzen. *First-Principles*-Berechnungen von Fuchs und Bechstedt [50] sowie Walsh *et al.* [12] zeigten, dass In_2O_3 eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt der Brillouin-Zone von $E_G \approx 2,9 \text{ eV}$ aufweist. Die deutlich größere Bandlücke aus optischen Messungen kommt ihnen zufolge dadurch zustande, dass die Übergänge vom Valenzbandmaximum in das Leitungsband optisch verboten sind [12, 51]. Optisch erlaubte

Übergänge gehen von energetischen Niveaus aus, welche etwa 0,8 eV unterhalb des Valenzbandmaximums liegen. Aus diesem Grund fällt die optische Bandlücke $E_{G,\text{opt}}$ um 0,8 eV größer aus als die fundamentale elektronische Bandlücke, vergleiche Abbildung 3.2 a).

Erst kürzlich wurde von Irmscher *et al.* [45] aus Transmissionsmessungen an hochreinen In_2O_3 -Einkristallen erneut die Behauptung abgeleitet, die Bandlücke sei indirekt und das Valenzbandmaximum befinde sich in Richtung N -Punkt der Brillouin-Zone verschoben, wenige Zehntel Millielektronenvolt energetisch oberhalb der Valenzbandlage am Γ -Punkt. Ein vergleichbares Ergebnis finden auch Weiher und Ley mittels optischer Messmethoden an Einkristallen [46]. Die von Weiher und Ley [46] und Irmscher *et al.* [45] verwendeten Einkristalle bieten gegenüber polykristallinen Materialien den Vorteil, dass kein Aufweichen der Absorptionskante, bedingt durch strukturelle Defekte, auftritt. Auch in theoretischen Betrachtungen wurde des öfteren eine indirekte Bandlücke, welche nur geringfügig kleiner ist als die direkte Bandlücke, gefunden [50, 53].

Letztendlich ist die Frage nach der Bandlücke noch nicht endgültig beantwortet. Nach derzeitigem Forschungsstandpunkt kann jedoch vermutet werden, dass die Bandstruktur wie folgt geartet ist:

- Am Γ -Punkt gibt es eine direkte Bandlücke E_G von etwa 2,9 eV.
- Es gibt eine indirekte Bandlücke mit erlaubten Übergängen, welche minimalst kleiner ist als die direkte Bandlücke.
- Die optischen Übergänge am Valenzbandmaximum der direkten Bandlücke sind dipolverboten, daraus resultiert eine um 0,8 eV größere optische Bandlücke ($E_{G,\text{opt}} \approx 3,7$ eV).

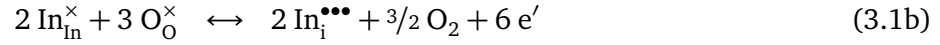
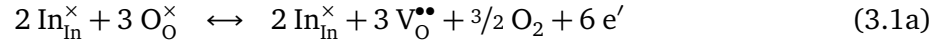
Auffällig ist, dass die Bandlücke von In_2O_3 im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien sehr stark von der Temperatur abhängt [45, 54]. Bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur beträgt die Schrumpfung der Bandlücke mehr als 1 meV/K , wie in Abbildung 3.2 b) dargestellt. Dies wird mit einer vergleichsweise starken Elektron-Phonon-Kopplung in In_2O_3 begründet [45].

Anerkannt ist außerdem die Beobachtung und Erklärung, dass mit steigender Ladungsträgerkonzentration die optische Bandlücke zunimmt. Dies hängt mit dem Füllungszustand des Leitungsbands zusammen. Bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen liegt das Fermi-niveau ebenfalls höher und die benötigte Übergangsenergie nimmt zu. Dieser Effekt wird als Burstein-Moss-Shift bezeichnet [55].

3.3 Intrinsische Defektstruktur

Obwohl In_2O_3 ein seit einigen Jahrzehnten erforschtes und viel verwendetes Material ist, liegen immer noch Unklarheiten zu grundlegenden Fragen der Defektmechanismen vor, die zu den ungewöhnlich hohen Leitfähigkeiten führen [20, 22, 56, 57]. Zu dieser Problemstellung gibt es eine Vielzahl von experimentellen sowie theoretischen Arbeiten, die die Defektchemie beleuchten. Da eine Korrelation zwischen der Probenleitfähigkeit und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} beobachtet wird, deutet dies daraufhin, dass eine Sauerstoff beinhaltende Defektreaktion involviert ist [23, 24, 58, 59]. Zwei mögliche intrinsische und über den Sauerstoffpartialdruck

gesteuerte Defektreaktionen, bei denen entweder Sauerstoffvakanzanzen $V_O^{\bullet\bullet}$ oder interstitielle Indiumatome $In_i^{\bullet\bullet\bullet}$ relevant sind, können formuliert werden:



Aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben sich hierzu die folgenden Gleichgewichtskonstanten K , welche unter Beachtung der Ladungsneutralitätsbedingungen umformuliert werden können zu:

$$K_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{[In_{In}^{\times}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 [e']^6 p_{O_2}^{3/2}}{[In_{In}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]^3} \xrightarrow[\text{Ladungsneutralität}]{2[V_O^{\bullet\bullet}]=[e']} \frac{1/2 [e']^9 p_{O_2}^{3/2}}{[In_{In}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]^3} \quad (3.2a)$$

$$K_{In_i^{\bullet\bullet\bullet}} = \frac{[In_i^{\bullet\bullet\bullet}]^2 [e']^6 p_{O_2}^{3/2}}{[In_{In}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]^3} \xrightarrow[\text{Ladungsneutralität}]{3[In_i^{\bullet\bullet\bullet}]=[e']} \frac{1/3 [e']^8 p_{O_2}^{3/2}}{[In_{In}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]^3} \quad (3.2b)$$

Hieraus folgenden die direkten Zusammenhänge zwischen der Ladungsträgerkonzentration n ($n = [e']$) und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} :

$$n \propto p_{O_2}^{-1/6} \quad \text{für } V_O^{\bullet\bullet} \quad (3.3a)$$

$$n \propto p_{O_2}^{-3/16} \quad \text{für } In_i^{\bullet\bullet\bullet} \quad (3.3b)$$

Um Aufschluss über den vorliegenden dominierenden Defektmechanismus zu erhalten, ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks daher eine häufig verwendete Methode [23–25, 60]. Ein solches Experiment heißt Leitfähigkeitsrelaxationsmessung. Da die beiden Exponenten mit $1/6 = 0,1667$ und $3/16 = 0,1875$ im Rahmen der experimentellen Genauigkeit allerdings nur sehr schwer voneinander zu unterscheiden sind, konnte bei vielen Messungen nicht eindeutig auf den zugrundeliegenden Mechanismus geschlossen werden [23–25].

Bei der Auswertung der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen wird die Ladungsträgerbeweglichkeit als konstant angenommen. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration beeinflusst wird (siehe hierzu Kapitel 4). Um den Fehler durch die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit zu eliminieren, werden in dieser Arbeit erstmals Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt. Hiermit kann die

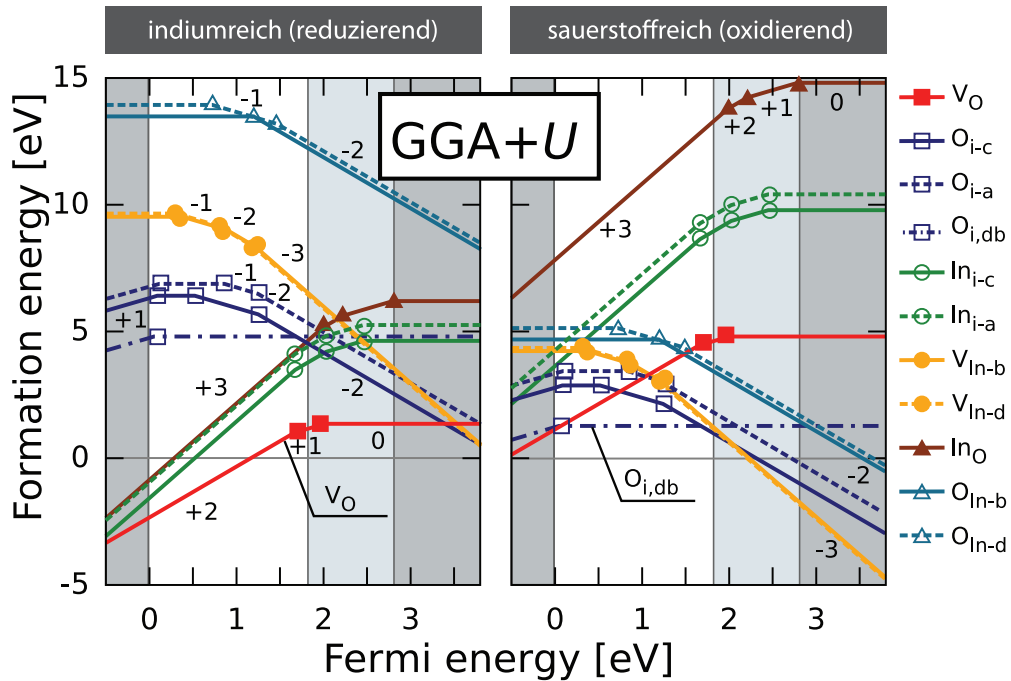


Abbildung 3.3: Defektbildungsenergien, ermittelt durch DFT-Berechnungen mit GGA+U Erweiterung. Links sind indiumreiche Bedingungen, rechts sauerstoffreiche Bedingungen dargestellt. Bei 0 eV befindet sich das Valenzbandmaximum. Die berechnete Bandlücke ist weiß unterlegt und ist kleiner als die experimentell bestimmte Bandlücke. Die Differenz ist grau unterlegt. Aus der Dissertation von Ágoston [61].

Ladungsträgerkonzentration n , und somit der Zusammenhang aus Gleichung 3.3, direkt als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} gemessen werden.

Ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen wurden insbesondere in den letzten Jahren Berechnungen zur Defektchemie von In_2O_3 angefertigt [21, 22, 56, 62–64]. Die aktuellsten Forschungsergebnisse sind jedoch widersprüchlich, was die Angaben zu Defektbildungsenergien und Lage der Dotierniveaus betrifft, insbesondere in Bezug auf die Sauerstoffvakanten. Immerhin stimmen die Autoren darin überein, dass die Defektbildungsenthalpie der interstitiellen Indium-Atome $\text{In}_i^{\bullet\bullet}$ deutlich höher ist als die der Sauerstoffvakanten $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Weder die Bildung von Sauerstoffvakanten noch von interstitiellen Indium-Atomen können den Autoren zufolge die gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen in Dünnschichten von bis zu 10^{20} 1/cm^3 erklären [21, 22, 61, 63]. Lany und Zunger kommen zu dem Ergebnis, dass die Defektbildungsenergie der Sauerstoffvakanten zwar niedrig ist, die zugehörigen Donatorzustände allerdings tief in der Bandlücke liegen, weshalb die Ionisierung schwierig ist [63, 65]. Die Arbeiten von Ágoston *et al.*, welche ebenfalls im SFB 595 angefertigt wurden, ergeben hingegen, dass es sich bei den Sauerstoffvakanten um flache Donatorzustände mit geringer Bildungsenergie handelt [21, 66] (vgl. Abbildung 3.3). Ágoston *et al.* vermuten, dass die experimentell gemessenen hohen Ladungsträgerkonzentrationen, welche nicht durch intrinsische Defekte erklärt werden können, durch bei der Herstellung unabsichtlich eingebrachte Wasserstoffdefekte verursacht werden. Lany und Zunger hingegen diskutieren zwei andere Modelle als Ursache der hohen Ladungsträgerkonzentrationen: Eine Erklärung ist das Vorliegen von persistenter Photoleitung – hierbei relaxiert

der tiefe Donatorzustand durch Anregung mit Licht näher zum Leitungsband [63]. Der zweite Modellansatz beinhaltet die Ausbildung einer Elektronen-Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche [22]. Eine Anreicherungsrandschicht tritt den Autoren zufolge auf, da die Bildungs-enthalpie von Sauerstoffvakanzan an der Oberfläche wesentlich geringer ist als im Volumen.

Bei der Beurteilung aller in der Literatur präsentierten Berechnungen darf jedoch nicht vergessen werden, dass diese für eine Temperatur von 0 K und Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt werden. Die Schichten werden jedoch mindestens bei Raumtemperatur abgeschieden, zudem handelt es sich nicht um einen Gleichgewichtsprozess. Generell kann deswegen festgehalten werden, dass bei hohen Temperaturen ($\geq 400^\circ\text{C}$) die Ionisation von Sauerstoffvakanzan, bedingt durch die starke Verringerung der Bandlücke [45, 54] und die daraus folgende Annäherung des Leitungsbandminimums an das Donatorniveau, wahrscheinlich ist [61].

Der in In_2O_3 am häufigsten auftretende Akzeptordefekt ist interstitieller Sauerstoff O_i'' , insbesondere unter oxidierenden Bedingungen [56, 63]. Die DFT-Berechnungen der Defektbildungsenergien von Ágoston *et al.* sind in Abbildung 3.3 für reduzierende und oxidierende Bedingungen gezeigt. Die Bildungsenergie von geladenen Punktdéfekten hängt von der Lage des Fermi-niveaus ab, da Ladung sowohl vom Defektzustand in das Elektronenreservoir des Festkörpers transferiert werden kann, als auch in die Rückrichtung. Über die spontane Bildung kompensierender Defekte, wie hier des O_i'' für hohe Fermi-niveaus, wird die Dotierung limitiert (siehe Abschnitt 2.2.1).

3.4 Dotierung von In_2O_3

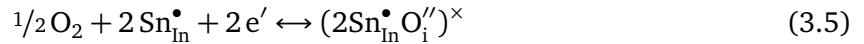
Um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wird In_2O_3 mit Donatoratomen dotiert. Über die Dotierung mit Zinn (ITO) werden dabei die besten Leitfähigkeiten erreicht, welche um etwa eine Größenordnung höher gegenüber dem undotierten In_2O_3 sind [23, 67–70]. Des Weiteren kommen die Dotierelemente Molybdän, Wolfram, Titan und Zirkonium zum Einsatz [68, 71–77]. In den letzten Jahren wurde zudem eine Methode entwickelt, In_2O_3 mit Wasserstoff über Zugabe von Wasser bei der Abscheidung zu dotieren [78, 79]. In den nächsten Abschnitten wird die Dotierung von Indiumoxid mit den in dieser Arbeit verwendeten Dotierstoffen Zinn, Zirkonium und Wasserstoff hinsichtlich ihrer Dotiermechanismen genauer beleuchtet.

3.4.1 Sn-Dotierung

Sn(IV) besitzt im Vergleich zu In(III) ein Valenzelektron mehr. Bei niedrigen Dotierkonzentrationen sind im Idealfall alle Sn-Atome ionisiert und sitzen auf In-Gitterplätzen; jedes Sn-Atom stellt somit ein Elektron für den Leitungsmechanismus zur Verfügung:



Für Dotierkonzentrationen von über einem Kationenprozent Sn wurde von Frank und Köstlin beobachtet, dass die Ladungsträgerkonzentration nicht mehr linear mit der Dotierkonzentration ansteigt, sondern teilweise eine Kompensation stattfindet [80]. Frank und Köstlin entwickelten daraufhin ein Defektmodell, in welchem die Kompensation der Sn-Dotanden durch Einbau interstitiellen Sauerstoffs in das Gitter erfolgt. Es wird postuliert, dass die interstitiellen Sauerstoffatome O_i'' mit den ionisierten Sn-Atomen Sn_{In}^\bullet neutrale Defektassoziate $(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times$ ausbilden:



Hieraus ergibt sich die in Gleichung 3.6 gegebene Gleichgewichtskonstante $K_{(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times}$. Werden Massenerhaltung des Sn-Gesamtanteils sowie Ladungsneutralität berücksichtigt und wird die Annahme gemacht, dass die Anzahl der Sauerstoffvakanz $V_O^{\bullet\bullet}$ verschwindend gering ist gegenüber den ionisierten Sn-Atomen Sn_{In}^\bullet , so ergibt sich daraus für die Ladungsträgerkonzentration die in Gleichung 3.7 beschriebene Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} :

$$K_{(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times} = \frac{[Sn_{In}^\bullet]^2 [e']^2 p_{O_2}^{1/2}}{[(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times]} \xrightarrow[\text{Ladungsneutralität}]{\text{Massenerhaltung}} \frac{[Sn_{total}] = [Sn_{In}^\bullet] + 2[(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times]}{[e'] = [Sn_{In}^\bullet] + [V_O^{\bullet\bullet}] \approx [Sn_{In}^\bullet]} \quad (3.6)$$

$$n \propto p_{O_2}^{-1/8} \quad (3.7)$$

Um die p_{O_2} -abhängige Defektchemie zu illustrieren, werden sogenannten Brouwer-Diagramme verwendet: Hierbei wird doppellogarithmisch die Ladungsträgerkonzentration versus p_{O_2} dargestellt. Die hierbei einfließende Näherung ist, dass nur dominierende Defekte Beachtung finden. Auf Grundlage der von Frank und Köstlin postulierten Defektgleichgewichte für ITO haben Hwang *et al.* das zugehörige Brouwer-Diagramm für ein mit 1 Kationenprozent Sn dotiertes ITO berechnet ([81], siehe Abbildung 3.4). Für die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck bilden sich drei Bereiche aus. In Bereich *I* sind näherungsweise alle Sn-Atome ionisiert und das für undotiertes In_2O_3 beschriebene Defektgleichgewicht der Sauerstoffvakanz dominiert (Steigung $-1/6$, siehe Gleichung 3.3a). Im Bereich *II* liegen immer noch nahezu alle Sn-Atome in ionisierter Form Sn_{In}^\bullet vor, wobei die Konzentration der Defektassoziate $(2Sn_{In}^\bullet O_i'')^\times$ stark ansteigt und die der Vakanz $V_O^{\bullet\bullet}$ stark abfällt. In diesem Bereich bestimmt die Sn-Dotierkonzentration die Ladungsträgerkonzentration und diese ist unabhängig von p_{O_2} . Im Bereich *III* sind fast alle Sn-Atome in Defektassoziaten gebunden, so dass die Ladungsträgerkonzentration hier mit steigendem p_{O_2} mit einer Steigung von $-1/8$ abnimmt (vgl. Gleichung 3.7). Die Bereiche *II* und *III* konnten experimentell bestätigt werden [80–82].

Um Hinweise auf die Existenz der aufgrund von elektrischen Messungen postulierten Defektassoziate zu erhalten, wurden zahlreiche komplementäre strukturelle Methodiken angewandt.

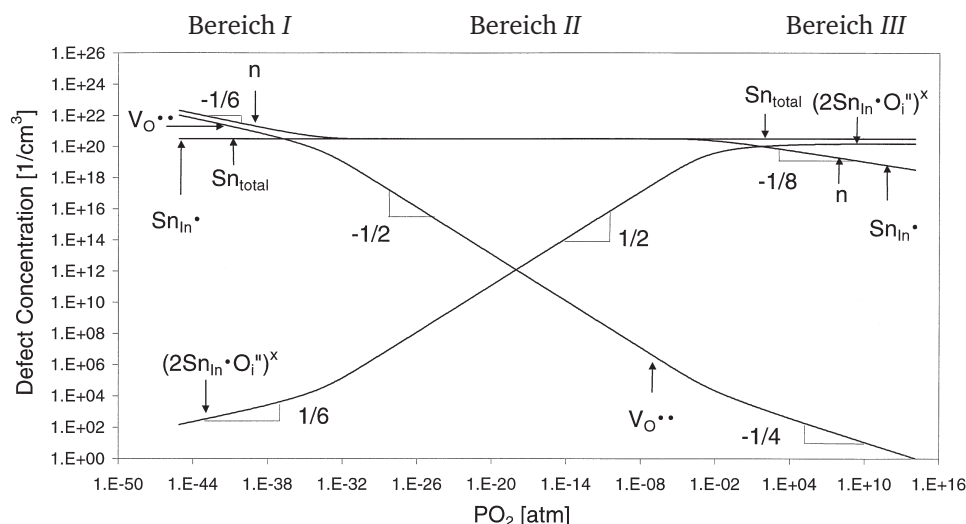


Abbildung 3.4: Berechnetes Brouwer-Diagramm für ITO mit einer Sn-Dotierung von 1 Kationenprozent bei einer Temperatur von 500 °C. (Reprinted from [81], Copyright 2000, with permission from Elsevier.)

Aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenanzahl von In und Sn sind klassische Röntgenbeugungsexperimente bei der Aufklärung nicht hilfreich [44]. Durch die unterschiedlichen Atomkerndichten und Neutronenstreu­längen hingegen eignen sich Neutronenstreuexperimente [83]. Auch Röntgenabsorptionsspektroskopie, wie EXAFS¹ oder XANES² [82, 84], kann Informationen zur lokalen Struktur, wie zum Beispiel zu Art und Abstand benachbarter Atome bzw. zu Koordination und Valenzzustand, liefern. Mittels einer Kombination dieser Methoden konnte unter anderem nachgewiesen werden, dass interstitieller Sauerstoff in ITO auf den strukturellen Leerstellen sitzt [82, 83] – bei undotiertem In₂O₃ bleibt die strukturelle Leerstelle hingegen unbesetzt [44, 82]. Jedoch ist der interstitielle Sauerstoff auf den strukturellen Leerstellen gegenüber der theoretischen Position verschoben. Mittels DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass dies nur mit Clustern von O_i'' mit Sn_{In} erklärt werden kann [85, 86]. Abschließend kann bemerkt werden, dass es zwar keinen endgültigen Beweis für die Existenz der Defektassoziate (2Sn_{In}••O_i'')^x gibt, allerdings zeigen sowohl einige Experimente als auch Berechnungen, dass mit dem Einbau von Sn eine atomare Umstrukturierung erfolgt. Auch die p_{O_2} -abhängigen Leitfähigkeitsmessungen unterstützen die These der Defektassoziatbildung. Des Weiteren kann sicher festgestellt werden, dass die Dotierung von ITO durch die Entstehung von O_i'' limitiert ist [61, 81, 87].

Um die optimale Sn-Konzentration für die Dotierung von In₂O₃ herauszufinden, ist die Kenntnis des In₂O₃–SnO₂-Phasendiagramms wichtig, denn die mögliche Bildung von Zweitphasen bzw. einer Segregationsphase beeinflusst die elektrischen Eigenschaften. Die exakten Lagen der Phasengrenzlinien sind bezüglich Temperatur und Sn-Konzentrationen noch strittig, mit Sicherheit kann allerdings gesagt werden, dass eine intermediäre In₄Sn₃O₁₂-Phase sich erst bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C ausbildet [88–91]. Unterhalb liegen je nach SnO₂-Konzentration

¹ Extended X-Ray Absorption Fine Structure

² X-Ray Absorption Near Edge Structure

ITO bzw. ITO neben SnO_2 vor. Die Lage der Phasengrenze zwischen dem Einphasengebiet (ITO) und dem Zweiphasengebiet (ITO und SnO_2) ist ebenso noch in Diskussion. Jüngste Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass weniger als zwei Kationenprozent Zinn im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperaturen unter 1000°C in In_2O_3 löslich sind [88–90]. Auffällig ist, dass in Nanopartikeln und Dünnschichtproben wesentlich höhere Löslichkeiten von über 10 Kationenprozent Zinn gemessen werden. In Bauteilen, in denen die Leitfähigkeit möglichst hoch sein soll, ist die Verwendung von 5–10 Kationenprozent Zinn üblich [28, 80, 92]. Als Ursache für die höhere Sn-Löslichkeit wird genannt, dass bei der Herstellung dieser Proben kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, weshalb metastabile Phasen bestehen können [93]. Um diese Proben in einen thermodynamisch stabilen Zustand zu überführen, sind hohe Ausheiztemperaturen notwendig ($> 900^\circ\text{C}$ [93]), die normalerweise bei der thermischen Nachbehandlung von Dünnschichtproben nicht erreicht werden.

Aufgrund der gegenüber der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit stark erhöhten Sn-Konzentration in Dünnschichtproben ist es nicht verwunderlich, dass Zinn segregieren kann [47, 94–101]. Dies geschieht aus energetischen Gründen bevorzugt an Grenzflächen. Hierbei wird in der Diskussion keine Unterscheidung zwischen Oberflächen und Korngrenzen gemacht [95, 97]. Unter Segregation verstehen die Autoren jedoch nicht die Entstehung einer neuen Phase (zum Beispiel Sn oder SnO_2), sondern die lokale Anreicherung von Sn in der ITO-Phase. Eine Segregation eines Elements bedeutet eine lokale Änderung der chemischen Zusammensetzung. Diese beeinflusst direkt die elektronischen Eigenschaften, da sie eine Änderung in der Ladungsverteilung und somit im Potentialverlauf bewirkt.

Ausführliche Untersuchungen zur Sn-Segregation an ITO-Oberflächen wurden von Gassenbauer in der ersten Periode des SFB 595 durchgeführt und sind in ihrer Dissertation dokumentiert [96]. Mittels XPS³-Sputter-Tiefenprofilen an reduzierten und oxidierten kathodenzerstäubten Schichten ist klar erkennbar, dass die Sn-Konzentration an reduzierten Schichten an der Oberfläche um 3 Atomprozent erhöht ist. Tiefer im Volumen hingegen ist die Sn-Konzentration der oxidierten Schicht geringfügig gegenüber der reduzierten Schicht erhöht, was die Erwartung erfüllt, dass der Sn-Anteil insgesamt gleich sein muss. Des Weiteren wurden Hochdruck-XPS-Messungen in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt. Bei ausreichend hoher Temperatur (mindestens 250°C) kann gezeigt werden, dass sich nicht nur das Ferminiveau durch die Oxidation bzw. Reduktion der Probe verschiebt, sondern dass zudem die Sn-Konzentration an der Oberfläche veränderlich ist. Die Sn-Konzentration hängt somit direkt von der Lage des Ferminiveaus ab: Je stärker reduziert die Probe ist, desto höher liegt das Ferminiveau und desto größer ist der Sn-Anteil an der Oberfläche. Der Prozess ist zudem reversibel [47].

Takaki *et al.* [97] messen einen erhöhten Sn-Anteil sowohl an der Oberfläche als auch an Korngrenzen. Der Sn-Anteil an den Korngrenzen wird an einer Bruchkante (polykristalline Materialien brechen bevorzugt entlang der Korngrenzen) mittels Raster-Augerelektronenmikroskopie bestimmt. Morikawa *et al.* [98] zeigen außerdem mittels EELS⁴-Messungen und ergänzenden

³ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁴ Electron Energy Loss Spectroscopy

tunnelelektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass insbesondere an Korngrenztripelpunkten und Korngrenzlinien höhere Sn-Anteile vorliegen als in der Kornmitte. Allerdings finden die Autoren im Gegensatz zu Gassenbauer *et al.* unter oxidierenden Bedingungen eine vergleichsweise höhere Sn-Konzentration an der Oberfläche (mit XPS bestimmt). Eine weitere Phase kann bei den für die Dünnschichtprozessierung verwendeten Prozesstemperaturen nicht beobachtet werden. TEM⁵-Studien an gesinterten ITO-Targets zeigen, dass sich Sn-reiche Präzipitate sowie eine In₄Sn₃O₁₂-Phase an den Korngrenzen ausbildet [91]. Dies ist allerdings nur bei hohen Temperaturen (>1600 °C) der Fall und ist im Einklang mit dem Phasendiagramm [88].

3.4.2 Zr-Dotierung

Erste Untersuchungen an Zr-dotierten In₂O₃-Schichten (ZIO) wurden von Groth im Jahr 1966 durchgeführt [76]. Die Autoren berichteten für die mittels Sprühpyrolyse hergestellten Schichten von außergewöhnlich hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu 170 cm²/Vs bei einer Ladungsträgerkonzentration von 8 · 10¹⁹ 1/cm³. Erst in den 2000er Jahren wurden ZIO-Schichten in der Forschung wiederentdeckt, insbesondere nachdem Koida *et al.* von der gegenüber ITO erhöhten Transmission im nahen Infrarot-Spektralbereich berichteten [102]. Dies resultiert daraus, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber ITO erhöht ist, sodass die Ladungsträgerkonzentration bei vergleichbarer Leitfähigkeit niedriger ausfällt, wodurch die Plasmawellenlänge zu höheren Wellenlängen verschoben wird (siehe Abschnitt 9.3.1). Insgesamt erreichen ZIO-Schichten mit bis zu 3000 S/cm eine minimal schlechtere Leitfähigkeit als die besten ITO-Schichten [103].

Der Zr-Dotiermechanismus wird analog zum Sn-Dotiermechanismus angenommen; Zr dotiert substitutionell unter Abgabe eines Elektrons:



Eine Defektassoziatbildung, wie sie für Sn diskutiert wird, wurde bisher für Zr noch nicht genauer untersucht. Erste Hinweise auf die Assoziate gibt es jedoch aus Brouwer-Diagrammen [60].

Aus dem Phasendiagramm geht hervor, dass bei 1400 °C die Löslichkeit von Zr in In₂O₃ 0,2 Kationenprozent beträgt [104] und damit noch deutlich unterhalb der Löslichkeit für Sn in In₂O₃ liegt (ca. 2 Sn-Kationenprozent bei 1000 °C, vgl. Abschnitt 3.4.1). Bei hohen Dotierkonzentrationen könnte demnach auch bei der Dotierung mit Zr, analog zur Sn-Dotierung, eine Zr-Anreicherung bzw. Zr-Segregation auftreten. Hierzu gibt es bisher allerdings noch keine Berichte.

3.4.3 H-Dotierung

Da die hohen Elektronenkonzentrationen in In₂O₃- und anderen nominell undotierten TCO-Dünnschichten nach DFT-Berechnungen nicht allein durch intrinsische Defekte erklärt werden

⁵ Transmission Electron Microscopy

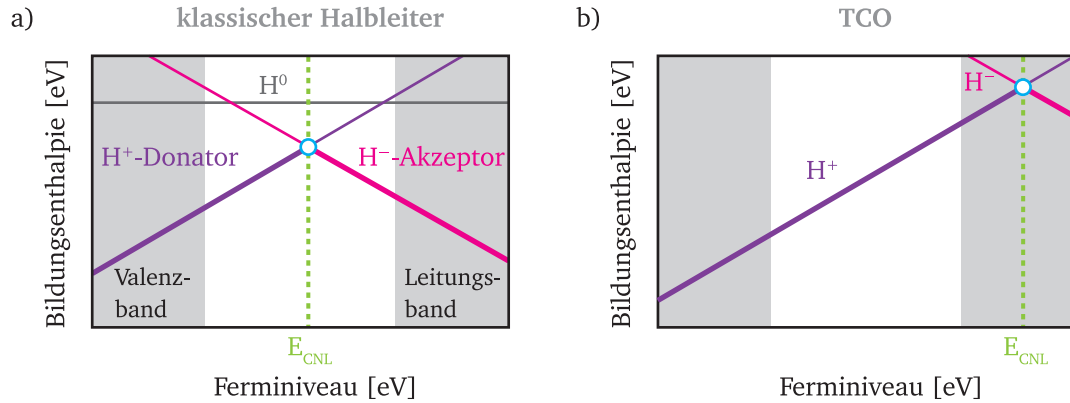


Abbildung 3.5: Schematisch dargestellte Defektbildungsenthalpien für Wasserstoff-Akzeptor- und -Donator-Defekte für a) einen klassischen Halbleiter und b) ein TCO. Die resultierenden Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} und die Umladungspunkte sind markiert (nach [51]).

können, wird nach einer anderen Ursache gesucht. Neben Anreicherungsrandschichten [20, 22, 57, 105–108] ist vor allem die Dotierung mit Wasserstoff in Diskussion [51, 57, 78, 109–116]. Geringe Wasserstoffanteile sind insbesondere in Vakuumanlagen, bedingt durch Verunreinigungen der verwendeten Prozessgase und Restgase in Form von Wasser in der Kammer, nicht zu vermeiden. Wie ein „ungewolltes Experiment“ in dieser Arbeit zeigte, stellt ein nominell geschlossenes System (Stahl, Glas) zudem keine ausreichende Diffusionsbarriere für Wasserstoff dar: Bei einer laufenden Relaxationsmessung an In_2O_3 erhöhte sich die Leitfähigkeit, als an einer benachbarten Anlage mehrere Liter Wasserstoff in das Labor entwichen. Demnach kann In_2O_3 auch als Wasserstoffsensormaterial eingesetzt werden (siehe auch [117, 118]).

Gezieltes Einbringen von Wasserstoff [119, 120] und insbesondere von Wasser [78, 79] in den Kathodenzerstäubungsdepositionsprozess hat einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit zur Folge. Die polykristallinen, kathodenzerstäubten $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten von Koida *et al.* wurden unter Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend im Vakuum ausgeheizt [78]. Die Autoren beobachteten insbesondere eine Zunahme in der Ladungsträgerbeweglichkeit bei zugleich hoher Ladungsträgerkonzentration (μ_{H} von $98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, n_{H} um etwa $1,6 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$). Dies hat eine hohe Transmission der $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten zur Folge und macht sie deswegen besonders attraktiv für den Einsatz als TCO-Frontkontakt in Silizium-Heterokontakt-Solarzellen [121, 122].

Im Allgemeinen stellt interstitiell vorliegender Wasserstoff einen amphoteren Defekt dar. Je nach Lage des Fermi-niveaus liegt interstitieller Wasserstoff als Akzeptordefekt H^- (niedrige Fermi-niveaulage) oder als Donatordefekt H^+ vor (hohes Fermi-niveau) [51]. Dies ist in Abbildung 3.5 dargestellt. An der Stelle des Umladepunktes befindet sich auch der Ladungsneutralitätspunkt E_{CNL} [51, 111]. Wenn der Umladepunkt von H^- nach H^+ mittig in der Bandlücke liegt, wie das oft in klassischen Halbleitern (Si, GaAs) der Fall ist, wirkt Wasserstoff als kompensierender Defekt und das Fermi-niveau wird in der Bandlücke *gepinnt*. Für TCOs hingegen befindet sich der Umladepunkt im Leitungsband, Wasserstoff ist deswegen selbst für hoch liegende Fermi-niveaus ein Donator. Dies wurde zuerst durch Berechnungen von Van de Walle für ZnO gezeigt [109] und

bedeutet auch, dass eine vorliegende n-Dotierung durch die H^+ -Defekte weiter begünstigt wird und die Ladungsträgerkonzentration ansteigt.

Erster experimenteller Nachweis dafür, dass es sich bei Wasserstoff um einen flachen Donatorzustand in In_2O_3 handelt, wurde mittels Myonen-Spin Rotations- und Relaxations-Spektroskopie von King *et al.* erbracht [51]. Hierbei wird die Annahme gemacht, dass sich das Myonium analog zum Wasserstoff verhält. Die Donatortiefe entspricht nach ihren Messungen zwischen 47 meV und 94 meV, ist damit leicht aktivierbar, und das Donatorniveau liegt demnach nicht im Leitungsband.

Ein wichtiger Diskussionspunkt ist die Frage, ob der Wasserstoff interstitiell vorliegt und ausreichend stabil ist, um eine „dauerhafte“ Dotierung zu begründen, oder ob er sich substitutionell auf Sauerstoffplätzen befindet. Janotti *et al.* beschreiben erstmals eine Multi-Zentren-Bindung für ZnO [113]. Hierbei befindet sich der Wasserstoff substitutionell auf einem Sauerstoffplatz H_O^\bullet und bildet mit den umliegenden *Dangling Bonds* der Zn-Atome bindende und antibindende Zustände aus. Erstere liegen energetisch betrachtet im Valenzband, letztere im Leitungsband und sind im Fall für ZnO einfach besetzt. Das in den antibindenden Zuständen befindliche Elektron wird ins Leitungsband abgegeben und erhöht somit die Ladungsträgerkonzentration. Der hier beschriebene Bindungsmechanismus beinhaltet, im Gegensatz zur Theorie des interstitiell vorliegenden Wasserstoffs, dass die Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Grund hierfür ist die mit dem chemischen Sauerstoffpotential steigende Bildungsenthalpie für H_O^\bullet . Mit einer Änderung des Sauerstoffpartialdrucks geht somit auch eine Änderung der H_O^\bullet -Konzentration einher und dies kann die Ladungsträgerkonzentration um mehrere Größenordnungen beeinflussen [113]. Die Theorie ist deswegen gut mit der vielfach beobachteten und diskutierten Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vereinbar. Limpijumpong *et al.* berechneten erstmals die Bildungsenthalpien für eine solche Multi-Zentren-Bindung von H_O^\bullet in In_2O_3 [114]. Ergebnis ist, dass die Bildungsenthalpie des als Donator generell einfach geladenen Zustands H_O^\bullet etwas höher liegt als für interstitiellen Wasserstoff. Jedoch ist die Bindungsenergie für H_O^\bullet mit 1,82 eV im Vergleich zur Migrationsbarriere des Defekts H_i^\bullet von 0,76 eV ziemlich hoch und gibt Hinweis auf eine gute Stabilität [123].

Experimentelle Nachweise zu den vorliegenden Bindungen von Wasserstoff in In_2O_3 sind bisher rar. Stavola *et al.* vermuten anhand von Infrarotspektroskopiemessungen an in Wasserstoffatmosphäre ausgeheizten In_2O_3 -Einkristallen, dass die auftretenden OH-Vibrationen eher interstitiellem H_i zugeordnet werden können [124].

Des Weiteren steht die von Varley *et al.* postulierte Akzeptor-Komplexbildung von Wasserstoff mit Kationenleerstellen zur Diskussion [123]. Demnach ist die Bildungsenthalpie für Kationenlücken V_{In} in reinem In_2O_3 sehr hoch; durch die Zugabe von Wasserstoff kann es jedoch zu einer Komplexbildung zwischen V_{In} und H kommen. Die Bildungsenthalpie für den Komplex ist laut Varley *et al.* deutlich herabgesetzt und wird maßgeblich durch das chemische Potential des Sauerstoffs beeinflusst. Ein Vorliegen von negativ geladenen Akzeptorkomplexen ist insbesondere für sauerstoffreiche Bedingungen denkbar und könnte somit die vorliegende n-Dotierung kompensieren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Wasserstoff in In_2O_3 wohl einen flachen Donatorzustand darstellt und bei ausreichender H-Konzentration während des Herstellungsprozesses Ursache für die hohen Ladungsträgerkonzentrationen in nominell undotiertem In_2O_3 sein kann. In welcher Form Wasserstoff vorliegt (als interstitieller Defekt, substitutioneller Defekt oder in einer Assoziatform), ist bisher nicht abschließend geklärt.

3.5 Diffusion

Unter Diffusion wird die Bewegung von Atomen, Ionen bzw. Defekten verstanden. Es wird unterschieden zwischen ungerichteter Diffusion (kein Nettostrom von Teilchen, z. B. Selbstdiffusion) und der aufgrund eines äußeren Gradienten entstehenden gerichteten Diffusion (Nettostrom, z. B. chemische Diffusion). Die Beschreibung der Diffusion erfolgt über den Diffusionskoeffizienten D , wobei auch hier je nach vorliegendem Diffusionstyp zwischen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten unterschieden werden muss. Die Grundlagen zur Diffusion sind den Referenzen [125, 126] entnommen.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 595 wurden in Projekt C2 von Ágoston und Albe erstmals Berechnungen zur Selbstdiffusion von Defekten in In_2O_3 durchgeführt [61, 127]. Hierbei wird der Diffusionskoeffizient D_D^S – der hochgestellte Index steht für den Diffusionstyp (S: Selbstdiffusion) und der tiefgestellte für den Defekttyp D – aus der Summe aller möglichen Diffusionspfade i bestimmt (siehe Gleichung 3.9a). Dabei fließen für jeden Pfad die entsprechenden Migrationslängen λ , die sich aus der Kristallstruktur ergebende Zahl möglicher umliegender Plätze ζ und die Sprungrate Γ ein. Die Sprungrate ist thermisch aktiviert und von der Migrationsbarriere ΔE^M sowie der Grundfrequenz Γ_0 abhängig (vergleiche Gleichung 3.9b).

$$D_D^S = \frac{1}{2} \sum_i \zeta_{i,D} \cdot |\lambda_{i,D}|^2 \cdot \Gamma_{i,D} \quad (3.9a)$$

$$\Gamma_{i,D} = \Gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_i^M}{k_B T}\right) \quad (3.9b)$$

Von Albe und Ágoston wurden alle möglichen, sich aus der komplexen Bixbyit-Struktur ergebenden Diffusionspfade in Betracht gezogen [61, 127]. Für viele Defekte gibt es Sprünge niedriger Migrationsbarrieren von etwa 0,5 eV. Jedoch liegt nur für $V_{\text{In}}^{\bullet\bullet\bullet}$ ein durchgehender Diffusionspfad mit gleichartigen Barrieren vor. Für die effektive Fortbewegung aller anderen Defekte müssen Sprünge über unterschiedliche hohe Energiebarrieren absolviert werden. Ágoston berechnete aus den unterschiedlichen Diffusionspfaden, Migrationsenergien und Migrationslängen für jeden Defekt eine effektive Migrationsenergiebarriere ΔE_{eff}^M und eine effektive Migrationslänge λ_{eff}^M .⁶ Diese sind, um eine Idee über die Größenordnungen zu geben, in Tabelle 3.1 gelistet. Von Ágoston wurde des Weiteren eine Ausheiztemperatur T_{mobil} berechnet, bei der die Defekte

⁶ Γ_0 beträgt für die Sauerstoffdiffusion ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, O_i^{\prime\prime}$) 15 THz und für die Indiumdiffusion ($V_{\text{In}}^{\prime\prime\prime}, \text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}$) 5 THz [61].

Tabelle 3.1: Von Ágoston berechnete effektive Migrationsenergiebarrieren $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{M}}$ und effektive Migrationslängen $\lambda_{\text{eff}}^{\text{M}}$ für Indium- und Sauerstoffdefekte. Des Weiteren ist die Temperatur T_{mobil} angegeben, bei der die Defekte signifikant diffundieren [61].

Defekt	$\Delta E_{\text{eff}}^{\text{M}}$ [eV]	$\lambda_{\text{eff}}^{\text{M}}$ [Å]	T_{mobil} [°C]
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	1,02	2,26	97
$\text{V}_{\text{In}}^{\bullet\bullet\bullet}$	2,27	4,24	547
$\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}$	1,40	5,96	207
$\text{In}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}$	1,66	7,08	307

ausreichend mobil sind, um einen Konzentrationsgradienten in einer annehmbaren Zeit auszugleichen. Dies entspricht nach Definition des Autors einem Diffusionskoeffizienten D_{D}^{S} von $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ [61, 127].

Die Sauerstoffionen können sich in In_2O_3 über zwei unterschiedliche Mechanismen fortbewegen: über Sauerstoffvakanzplätze oder über interstitielle Sauerstoffplätze. Der (totale) Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizient D_{O}^{S} ergibt sich aus der Summe des Selbstdiffusionskoeffizienten der Sauerstoffvakanz $D_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{\text{S}}$ und des interstitiellen Sauerstoffs $D_{\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}}^{\text{S}}$, gewichtet mit den jeweiligen Defektkonzentrationen $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ und $[\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}]$ [125, 128]:

$$D_{\text{O}}^{\text{S}} = D_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{\text{S}} \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + D_{\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}}^{\text{S}} \cdot [\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}] \quad (3.10)$$

Die Defektkonzentrationen sind über die Defektbildungsenthalpie von der Fermi-Niveaulage und dem chemischen Potential des Sauerstoffs abhängig (siehe Gleichung 2.8 und Abbildung 3.3). Zur Berechnung des chemischen Potentials von Sauerstoff gibt es einen Exkurs ab Seite 32. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Sauerstoffs wurde von Ágoston *et al.* für verschiedene Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke in Abhängigkeit der Sn-Dotierkonzentration berechnet (siehe Abbildung 3.6, [129]). Die Variation der Sn-Konzentration ist gleichzusetzen mit einer Änderung der Lage des Fermi-Niveaus. Anhand der Steigung $\frac{dD}{d[\text{Sn}]}$ ist ablesbar, welcher Diffusionsmechanismus vorherrschend ist. Ist $\frac{dD}{d[\text{Sn}]} > 0$, so dominiert die Diffusion des interstitiellen Sauerstoffs. Für $\frac{dD}{d[\text{Sn}]} < 0$ ist der Sauerstoffvakanzmechanismus überwiegend. Für hohe Sn-Konzentrationen, mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck und bei niedrigen Temperaturen ist der zu D_{O}^{S} beitragende Anteil durch die $\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}$ -Diffusion demnach bestimmend.

Bei der bisher betrachteten Selbstdiffusion handelt es sich um einen ungerichteten Diffusionsprozess, einen *Random Walk*⁷. Dieser ist experimentell nur indirekt über ein *Tracer*⁸-Diffusionsexperiment zugänglich (unter Einbeziehung von Korrekturfaktoren). Experimentell leichter zugänglich sind die Diffusionskoeffizienten für gerichtete Diffusionsprozesse, die durch einen chemischen und/oder elektrischen Potentialgradienten bedingt sind. Vereinfacht im ein-dimensionalen Bild betrachtet, wird durch einen Gradienten die Migrationsbarriere in die eine

⁷ Zufallsbewegung

⁸ Indikator-nuklid

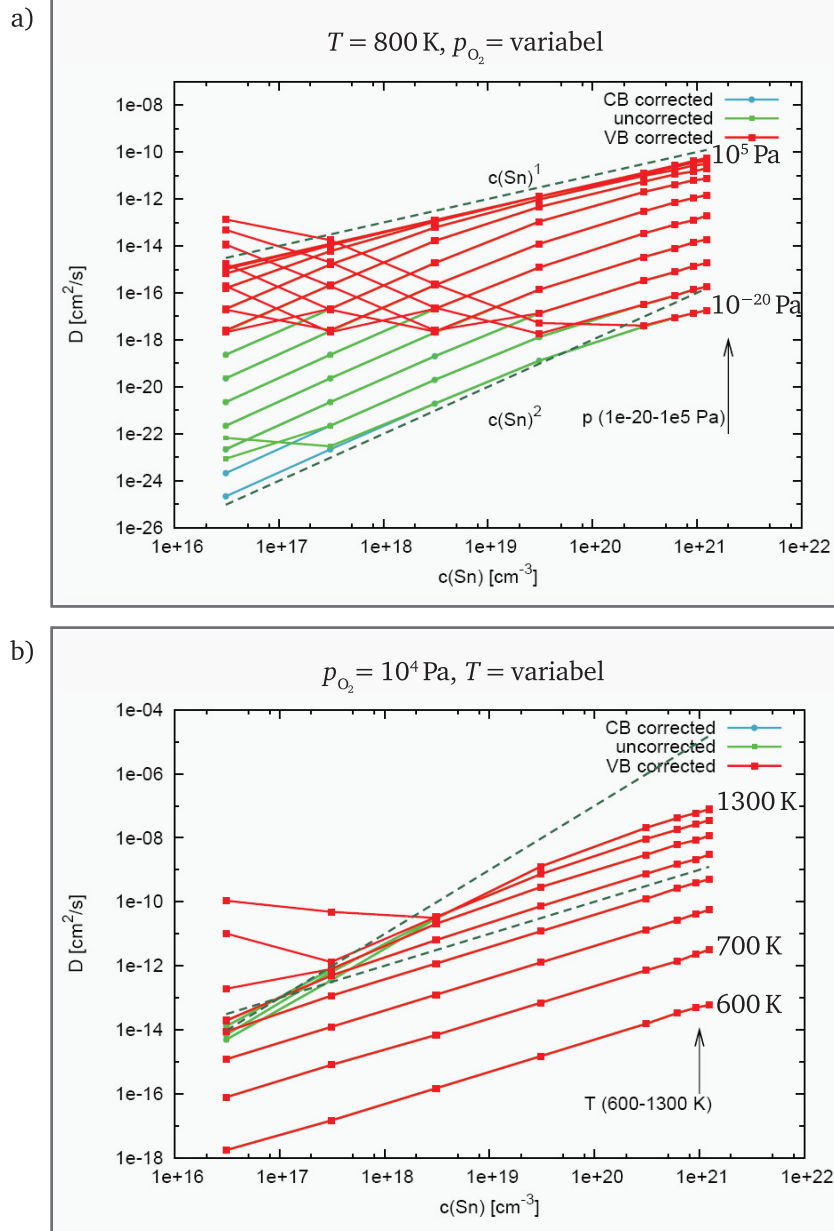


Abbildung 3.6: Berechnete Diffusionskoeffizienten für die Selbstdiffusion von Sauerstoff D_{O}^{S} in Abhängigkeit der Sn-Dotierkonzentration unter Berücksichtigung der entsprechend vorliegenden Gleichgewichtsdefektkonzentrationen: a) für eine konstante Temperatur $T = 800 \text{ K}$ und Sauerstoffpartialdrücke von 10^{-20} Pa bis 10^5 Pa , b) für einen konstanten Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^4 \text{ Pa}$ und Temperaturen von 600 K bis 1300 K [129]. Die unterschiedlichen Farben geben unterschiedlich (korrigierte) Bandstrukturen an.

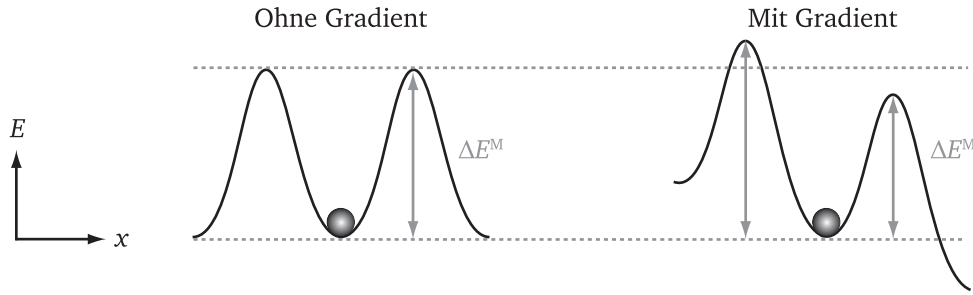


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Migrationsbarrieren ΔE^M für ein Ion ohne bzw. mit vorliegendem Gradienten (nach [126]).

Richtung vergrößert und in die andere verkleinert. Dies ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt. Daraus ergeben sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in die positive und negative x -Richtung, wodurch die Diffusion insgesamt gerichtet wird – ein Netto-Diffusionsstrom kann gemessen werden. Ist die Ursache hierfür ein chemischer Gradient, spricht man von chemischer Diffusion und dem chemischen Diffusionskoeffizienten D^C . Ein chemischer Gradient in Oxiden resultiert durch die Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs.

Der chemische Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs D_O^C ist dabei wie folgt mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_O^S verknüpft [125]:

$$D_O^C \propto D_O^S \cdot \frac{\partial \ln a_O}{\partial \ln x_O} \quad (3.11)$$

Hierbei ist $\frac{\partial \ln a_O}{\partial \ln x_O}$ der thermodynamische Faktor, welcher durch die Aktivität a und den molaren Anteil x beschrieben wird.

D_O^C kann aus Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (Messung der Leitfähigkeit bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks) aus der zeitabhängigen Änderung der Leitfähigkeit bestimmt werden (siehe hierzu Abschnitt 8.4).

Das chemische Potential des Sauerstoffs η_O

Das chemische Potential des Sauerstoffs ist für eine Metalloxidprobe durch die im Experiment eingestellten Bedingungen (Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}) gegeben, da Probe und Umgebungsreservoir im Gleichgewicht stehen. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes gilt für das chemische Potential des Sauerstoffs η_O [61, 130]:

$$\eta_O(p_{O_2}^\ominus, T) = \frac{1}{2} \left\{ \eta_{O_2}^\ominus(p_{O_2}^\ominus, T) + RT \cdot \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^\ominus} \right) \right\} \quad (3.12)$$

hierbei ist $\eta_{O_2}^\ominus$ das chemische Potential von Sauerstoff bei einem Standarddruck $p_{O_2}^\ominus$ von 1 bar und R die universelle Gaskonstante. Das chemische Potential des Sauerstoffatoms ist als Funktion der Temperatur für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} in Abbildung 3.8 dargestellt. Für die

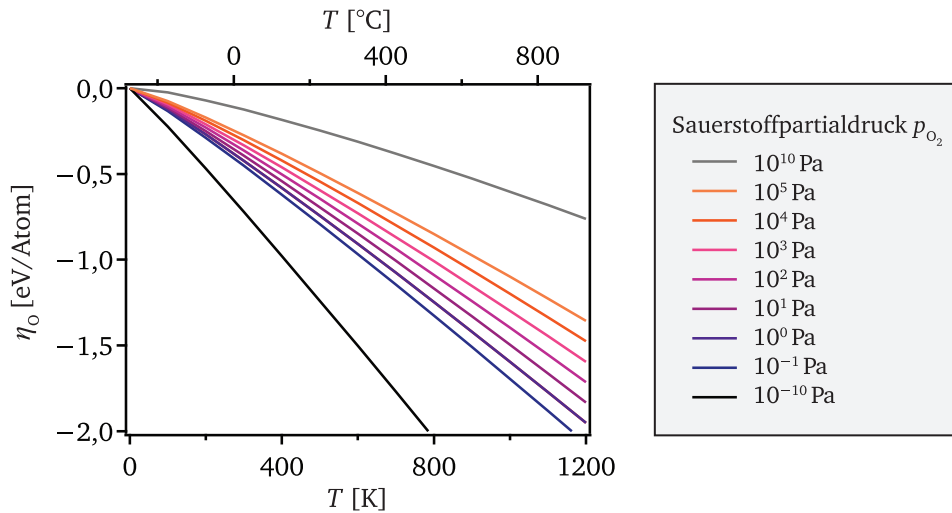


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff η_{O} von der Temperatur T und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} zwischen 10^{-10} Pa und 10^{10} Pa nach Gleichung 3.12. Der für diese Arbeit relevante Druckbereich ist feinschrittig dargestellt.

Berechnung wird für $\eta_{\text{O}_2}^{\ominus}$ die Gibbs'sche Freie Energie bei Standarddruck und $T = 0$ K eingesetzt. Die Daten hierfür wurden den elektrochemischen Standardtabellen (JANAF) entnommen [131].

An dieser Stelle ist anzumerken, dass p_{O_2} -abhängige Messungen in der Regel bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist auch die Beschreibung in den Massenwirkungsgesetzen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} gegeben ($n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m}$). Die korrektere Beschreibung an dieser Stelle wäre allerdings, an Stelle des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} das chemische Potential des Sauerstoffs η_{O} zu wählen.



4 Ladungsträgerbeweglichkeit

In diesem Kapitel werden grundlegende Zusammenhänge zu elektrischen Eigenschaften, insbesondere der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Streuung von Ladungsträgern, aufgezeigt. Hierbei sind die Grundlagen auf die in dieser Arbeit verwendeten n-Halbleiter abgestimmt und den Büchern von Kopitzki [35], Hamaguchi [132], Yu [36], Li [133] und Ellmer [30] entnommen. Die einzelnen Streumechanismen werden vorgestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf die für In_2O_3 und ITO relevanten Mechanismen gelegt wird. Zusätzlich zu den in Einkristallen auftretenden Streumechanismen hat in polykristallinen Materialien die Korngrenzstreuung großen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit. Da die Korngrenzstreuung im weiteren Verlauf der Arbeit einen zentralen Aspekt einnehmen wird, werden die Grundlagen und Modelle hierzu erläutert. Des Weiteren wird für undotiertes und dotiertes Indiumoxid eine Literaturübersicht gegeben.

4.1 Grundlagen zur elektrischen Leitfähigkeit und Streuung von Ladungsträgern

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes \mathcal{E} an einen n-Halbleiter werden Ladungsträger beschleunigt und es entsteht ein Driftstrom mit der Stromdichte j , welche durch das allgemeine Ohm'sche Gesetz 4.1a beschrieben werden kann:

$$j = \sigma \mathcal{E} \quad (4.1a)$$

$$j = e n v_d \quad (4.1b)$$

Hierbei ist σ die elektrische Leitfähigkeit. Des Weiteren kann die Stromdichte auch über die Driftgeschwindigkeit v_d der Elektronen beschrieben werden mit der Ladungsträgerkonzentration n und der Elementarladung e (Gleichung 4.1b). Die Leitfähigkeit σ wiederum ergibt sich wie folgt:

$$\sigma = e n \frac{v_d}{\mathcal{E}} = e n \mu_d \quad (4.2)$$

μ_d ist die Driftbeweglichkeit der Elektronen, welche von der mittleren Relaxationszeit zwischen zwei Streuprozessen $\langle \tau \rangle$ und der effektiven Masse der Elektronen im Leitungsband m_e^* abhängt:

$$\mu_d = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_e^*} \quad (4.3)$$

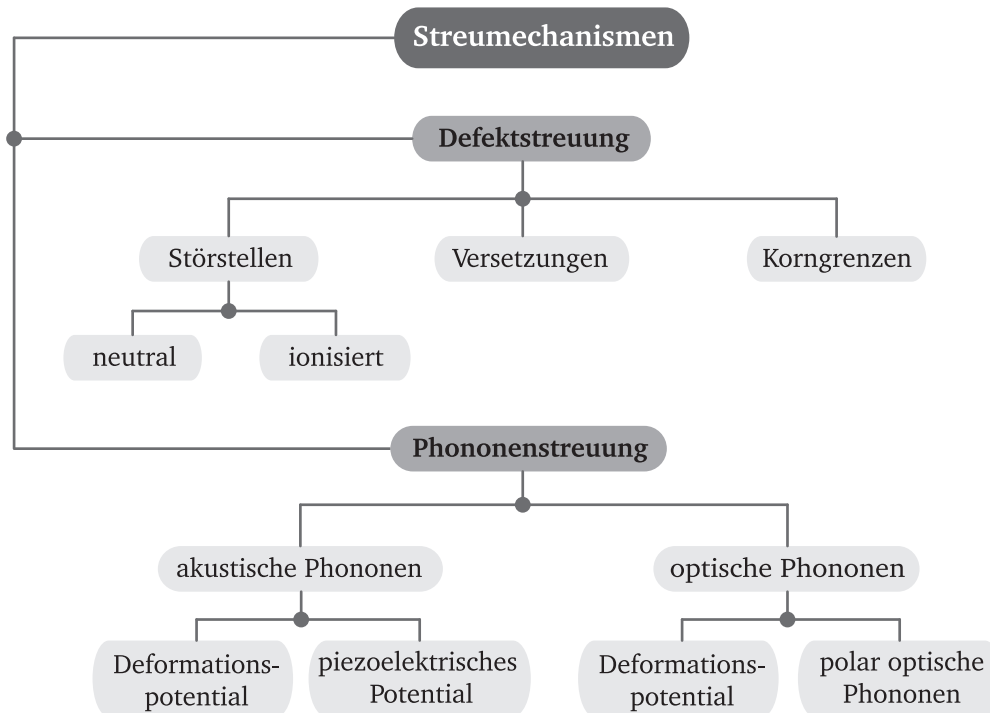


Abbildung 4.1: Übersicht (ausgewählter) Streumechanismen.

Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit kann somit durch eine Erhöhung der Relaxationszeit bzw. eine kleine effektive Masse (stark gekrümmtes Leitungsbandminimum) erreicht werden. Die Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ hängt direkt mit den Streuprozessen im Festkörper zusammen. In einem perfekten periodischen Gitter würden die Elektronen durch ein angelegtes elektrisches Feld \mathcal{E} permanent beschleunigt. In einem realen Festkörper jedoch treten Streuungen an Gitterschwingungen und Defekten auf, welche einen der Beschleunigung der Elektronen entgegenwirkenden Mechanismus darstellen. Es stellt sich ein stationärer Strom ein. Über die Art und Weise sowie die Häufigkeit, mit der die Elektronen streuen, ergibt sich somit für jeden Festkörper eine mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$, welche direkt die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt.

4.2 Übersicht der Streumechanismen

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über die wichtigsten Streumechanismen gegeben, welche Einfluss auf die Relaxationszeit haben. Die Relaxationszeit ist für jeden Streumechanismus unterschiedlich, was sich entsprechend auf die Ladungsträgerbeweglichkeit überträgt. Die Mechanismen können grundsätzlich in Defekt- und Phononenstreuungsmechanismen unterteilt werden (vgl. Abbildung 4.1). Phononen sind quantisierte Schwingungen des Kristallgitters. Zu den streuenden Defekten gehören neutrale und ionisierte Störstellen, Versetzungen und Korngrenzen. Die Streuung an Versetzungen ist erst für hohe Versetzungsdichten relevant und wird in dieser Arbeit, auch da eine Quantifizierung der Versetzungsdichte sehr aufwendig ist, nicht genauer betrachtet. Zur Korngrenzstreuung gibt es hingegen einen eigenständigen Abschnitt 4.5, aufgrund des starken Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungstransport in polykristallinen Materialien.

Mit der Annahme, dass die einzelnen Streumechanismen unabhängig voneinander sind, kann über die Matthiessen'sche Regel (Gleichung 4.4) eine Gesamtrelaxationszeit τ aus der Superposition der einzelnen Relaxationszeiten der unterschiedlichen Streumechanismen τ_i berechnet werden:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (4.4)$$

Aufgrund der gegebenen Proportionalität zwischen der Relaxationszeit τ und der Ladungsträrgbeweglichkeit μ (Gleichung 4.3) gilt die Matthiessen'sche Regel ebenso für μ .

4.2.1 Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen

Die Streuung der Elektronen an **ionisierten Störstellen** erfolgt durch Wechselwirkung mit dem Coulomb-Potential der Ionen. Da das Massenverhältnis von Elektron zum streuenden Ion sehr klein ist, kann die Energieänderung des Elektrons vernachlässigt werden und die ionisierte Störstellenstreuung als elastischer Prozess angesehen werden. Erste Beschreibungen für diesen Streuprozess erfolgten durch Conwell und Weisskopf [134] sowie durch Brooks und Herring [135] in den 1950er Jahren. Letztere implizierten eine Abschirmung des Coulomb-Potentials.

Dingle griff das Konzept auf und erweiterte es speziell auf entartete Halbleiter; es wurde folgender analytischer Ausdruck für die durch ionisierte Störstellenstreuung resultierende Ladungsträrgbeweglichkeit μ_{ii}^1 erhalten [136]:

$$\mu_{ii} = \frac{3 (\epsilon_s \epsilon_0)^2 h^3}{Z^2 m^{*2} e^2} \cdot \frac{n}{N_{ii}} \cdot \frac{1}{F_{ii}(\xi)} \quad (4.5a)$$

$$F_{ii}(\xi) = \ln \left(1 + \xi - \frac{\xi}{1 + \xi} \right) \quad (4.5b)$$

$$\xi = \left(3\pi^2 \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\epsilon_s \epsilon_0 h^2 n^{\frac{1}{3}}}{e^2 m^*} \quad (4.5c)$$

mit der Ladung des streuenden Ions Z , der Dichte der ionisierten Störstellen N_{ii} , dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Abschirmungsfunktion $F_{ii}(\xi)$ mit dem Abschirmparameter ξ . Die von Dingle vorgeschlagene Abschirmfunktion wurde in den folgenden Jahren weiter modifiziert; unter anderem machten Zawadzki [137] und Pisarkiewicz [138] eine Ergänzung für nicht-parabolische Bänder. Eine gute Übersicht hierzu ist von Ellmer in [30] gegeben.

Aus Gleichung 4.5a ist ersichtlich, dass die ionisierte Störstellenstreuung nicht direkt von der Temperatur abhängig ist. Je nach vorliegender Bandlücke und Ladungsträgerkonzentration kann

¹ *ionized impurity*

jedoch eine Temperaturänderung die Ladungsträgerkonzentration n und die Konzentration ionisierter Störstellen N_{ii} merklich beeinflussen. Liegt im n-Halbleiter eine niedrige Ladungsträgerkonzentration vor, so werden durch eine Temperaturerhöhung zusätzliche intrinsische Ladungsträger in das Leitungsband angeregt sowie gegebenenfalls vorliegende Donatorzustände ionisiert, was die Gesamtladungsträgerkonzentration beeinflusst. Für den Fall, dass eine hohe Ladungsträgerkonzentration im Material gegeben ist, ist die relative Änderung von n durch die beschriebenen Prozesse verschwindend gering; μ_{ii} wird näherungsweise temperaturunabhängig.

Die Streuung an **neutralen Störstellen** ist ebenso ein elastischer Prozess. Für die meisten Halbleiter wird diese Art der Streuung erst bei niedrigen Temperaturen relevant, wenn die thermische Energie nicht mehr ausreicht, um die zumeist flachen Störstellen zu ionisieren. Die aus der Streuung an neutralen Störstellen resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{ni} ² lässt sich wie folgt mit der Erginsoy-Formel beschreiben [28, 133]:

$$\mu_{ni} = \frac{e\tau_{ni}}{m^*} = \frac{\pi^2 m^* e^3}{10\epsilon_0 \epsilon_s N_{ni} h^3} \quad (4.6)$$

Hierbei ist τ_{ni} die Relaxationszeit für neutrale Störstellenstreuung, N_{ni} die Dichte der neutralen Störstellen und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Auch μ_{ni} ist unabhängig von der Temperatur soweit N_{ni} nicht davon abhängt.

4.2.2 Phononenstreuung

Phononen sind die Energiequanten der Gitterschwingungen in einem Kristallgitter. Die Streuung der Elektronen an Phononen findet am Potential statt, welches durch das Phonon induziert wurde. Hierbei gibt es Unterschiede zwischen Streuprozessen an akustischen und optischen Phononen, und der Streueffekt ist stark von Bindungstyp und Kristallstruktur des Materials abhängig.

Streuung an akustischen Phononen:

Als longitudinal akustische Phononen werden solche Phononen bezeichnet, deren Atome innerhalb der Netzebenen ausgelenkt werden, so dass Nachbaratome in dieselbe Richtung verschoben werden. Longitudinale akustische Phononen können die Bildung von Deformationspotentialen oder piezoelektrischen Potentialen bewirken. Letzteres tritt nur in nicht-inversionssymmetrischen Kristallstrukturen auf und ist deswegen für In_2O_3 nicht relevant. Ein Deformationspotential entsteht durch die in Folge einer akustischen Gitterschwingung sich ändernden atomaren Abstände. Die lokalen Gitterunterschiede führen zur Variation der Lage der Bandkanten und entsprechend auch der Größe der Bandlücke. Nach Bardeen und Shockley [139] ist die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{adp} , welche durch Streuung am akustischen Deformationspotential gegeben ist, proportional zu $T^{-3/2}$. Durch die Streuung der Elektronen am Deformati-

² neutral impurity

onspotential ändert sich die Energie der Elektronen im Vergleich zur Gesamtenergie nur minimal. Diese Art von Streuung kann deswegen als elastisch angesehen werden.

Streuung an optischen Phononen:

Optische Phononen bezeichnen Gitterschwingungen, bei denen benachbarte Atome in entgegengesetzte Richtungen ausgelenkt werden. Es wird zwischen nichtpolaren und polaren optischen Phononen unterschieden. Die Streuung an nichtpolaren optischen Phononen ist vergleichbar zu der im vorherigen Absatz beschriebenen Deformationpotentialstreuung und ist für unipolar gebundene Halbleiter bei erhöhten Temperaturen relevant.

Für Halbleiter mit polaren Bindungen hingegen ist die Streuung an polaren optischen Phononen vorherrschend. Durch diese werden die negativ bzw. positiv geladenen Atome zum Schwingen gebracht und es entstehen kleine oszillierende Dipole, an welchen gestreut wird. Da die Energie der polar optischen Phononen mit etwa 50 meV [132] in der Größenordnung der Energie der Elektronen bei Raumtemperatur liegt, wird dieser Streuprozess in der Regel als inelastisch betrachtet. Für die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{pop} , welche durch Streuung an polar optischen Phononen entsteht, gilt die empirische Regel [133]:

$$\mu_{\text{pop}} \propto T^{-\beta} \quad \text{mit} \quad 1,5 < \beta < 2,5 \quad (4.7)$$

4.3 Streumechanismen in einkristallinem In_2O_3

Eine grundlegende Untersuchung der Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration in undotiertem und Sn-dotiertem In_2O_3 wurde im Jahr 2013 von Preissler *et al.* durchgeführt [29]. Hierbei passten die Autoren ein theoretisches Modell den an epitaktischen Schichten gemessenen Hall- und Seebeck-Daten an, wobei sowohl Störstellenstreuung als auch Phononenstreuung berücksichtigt wurden. Frühere Untersuchungen für In_2O_3 beschränkten sich oft auf die ionisierte Störstellenstreuung (Vernachlässigung der Phononenstreuung) [140–142] oder behandelten ausschließlich nicht entartete Halbleiter [58].

Die Ergebnisse von Experiment und Modell von Preissler *et al.* werden an dieser Stelle detailliert vorgestellt, da die in Abschnitt 10.1.1 berechnete Korngrenzbarriere E_B auf diesem Modellansatz beruht.

Von Preissler *et al.* werden Hall-Beweglichkeiten und Seebeck-Koeffizienten durch Lösen der Boltzmann'schen Transport-Gleichung numerisch simuliert [29]. Hierbei wird auf die Verwendung der Relaxationszeit-Näherung verzichtet, welche annimmt, dass alle Streuprozesse elastisch sind und von einem Einheitswert für die Relaxationszeit der unterschiedlichen Streuprozesse ausgeht. Da die Sn-Dotierung die Bandstruktur nicht wesentlich modifiziert, nehmen die Autoren an, dass das Modell auch gut für Sn-dotierte Proben und entsprechend hohe Ladungsträgerkonzentrationen angewendet werden kann. Im Simulationsprozess wurden die modellierten

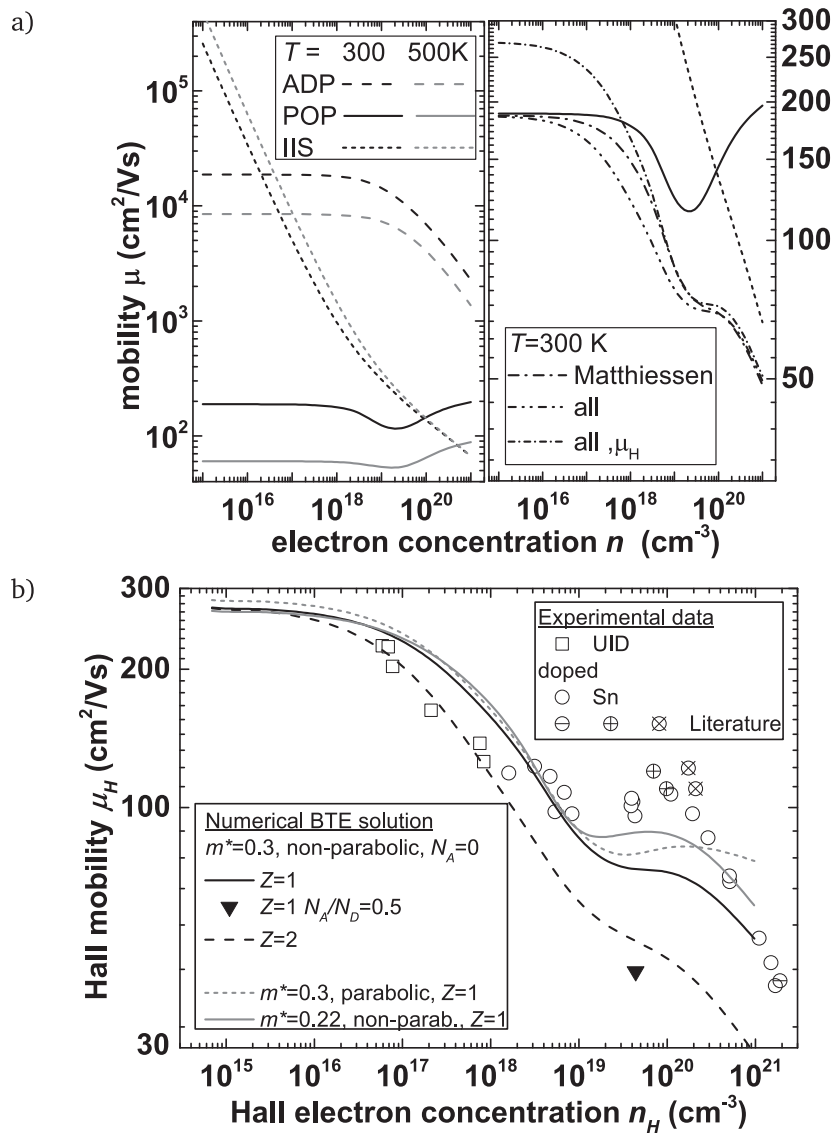


Abbildung 4.2: a) Links: Modellerte Ladungsträgerbeweglichkeiten, resultierend aus den unterschiedlichen Streumechanismen in In₂O₃ für 300 K und 500 K: μ_{adp} durch Streuung am akustischem Deformationspotential (ADP), μ_{pop} durch Streuung an polar optischen Phononen (POP) und μ_{ii} durch ionisierte Störstellenstreuung (IIS). Rechts: Modellerte Gesamtladungsträgerbeweglichkeit, welche mittels der Matthiessen'schen Regel (Gleichung 4.4) aus den einzelnen Streubeiträgen bzw. direkt aus dem Model als totale Beweglichkeit (all) und zusätzlich mit dem Hall-Streufaktor (Gleichung 6.6a) korrigierte totale Beweglichkeit μ_H erhalten wird. b) Vergleich der simulierten und an epitaktischen In₂O₃- und ITO-Dünnschichten gemessenen Hall-Parameter. Die Lösung der Boltzmann'schen Transportgleichung erfolgte für parabolische und nicht parabolische Bänder, unterschiedliche Ladungszustände Z der Störstellen und effektive Elektronenmassen m_e^* . (Reprinted figures with permission from [29], Copyright 2013 by the American Physical Society.)

Daten selbstkonsistent und iterativ verwendet, um Seebeck-Koeffizient, Hall-Beweglichkeit und die effektive Masse zu simulieren. Details sind in Preissler *et al.* [29] und Ramu *et al.* [143] angegeben.

Die experimentelle Untersuchung der Hall-Parameter und die Messung des Seebeck-Effekts erfolgte an mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE³) auf [100]-orientierten YSZ-Einkristallen epitaktisch gewachsenen Dünnschichten. Hierbei konnten Ladungsträgerkonzentrationen n_H zwischen $7 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ für undotierte In_2O_3 -Schichten bis $1 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ für Sn-dotierte In_2O_3 -Schichten erreicht werden (vgl. Abbildung 4.2). Dieser große Bereich der Ladungsträgerkonzentration, insbesondere zu n_H kleiner als 10^{18} 1/cm^3 , wird in der Regel nicht durch Dünnschichtproben abgedeckt. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine hohe strukturelle Ordnung auf und die Autoren gehen davon aus, dass keine Korngrenzen vorliegen.

Von den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Streumechanismen berücksichtigen Preissler *et al.* die akustische durch das Deformationspotential bedingte Phononenstreuung, die Streuung an polar optischen Phononen sowie die ionisierte Störstellenstreuung. Die nichtpolar optische Phononenstreuung kann aufgrund des polaren Charakters der Bindungen im In_2O_3 gegenüber der polar optischen Phononenstreuung vernachlässigt werden. Die Ergebnisse für die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ , welche aus den verschiedenen Streubeiträgen resultieren, sind im oberen Teil von Abbildung 4.2 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Streuung an polaren optischen Phononen die Ladungsträgerbeweglichkeit für einen weiten Bereich der Ladungsträgerkonzentration begrenzt. Erst bei sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen wird die Streuung an ionisierten Störstellen dominant. Die durch Streuung an akustischen Phononen resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{adp} liegt um etwa zwei Größenordnungen oberhalb des Beitrags der polar optischen Phononen μ_{pop} und wird deswegen in der weiteren Erstellung des Modells von den Autoren nicht weiter berücksichtigt. Der Einfluss der Temperatur wird beispielhaft für 300 K und 500 K analysiert. Wie erwartet, zeigt sich, dass der Einfluss auf die Phononenstreuung wesentlich höher ist und die ionisierte Störstellenstreuung erst für niedrige Ladungsträgerkonzentrationen eine merkliche Änderung durch T aufweist (vgl. Gleichung 4.2.1).

Die experimentell erhaltenen Hall-Größen sind in Abbildung 4.2 im unteren Teil gezeigt. Der Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Daten erfolgt für unterschiedliche Modellparameter für die Ladung der Störstellen Z , die effektive Masse m^* sowie die Beachtung parabolischer sowie nicht parabolischer Bänder. Auffällig ist, dass mit der Dotierung von In_2O_3 mit Sn die beste Anpassung von einem Fit mit $Z = 2$ (Sauerstoffvakanz) auf $Z = 1$ (Sn-Donatoren) überwechselt, wobei der Unterschied im Vergleich zu den Absolutwerten klein ist. Im Bereich von Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{20} 1/cm^3 liegen die experimentell bestimmten Werte deutlich über den modellierten Werten. Die Autoren vermuten, dass in diesem n_H -Bereich die Abschirmung der polar optischen Phononen durch freie Ladungsträger in ihrem Modell unterschätzt wird.

³ Molecular Beam Epitaxy

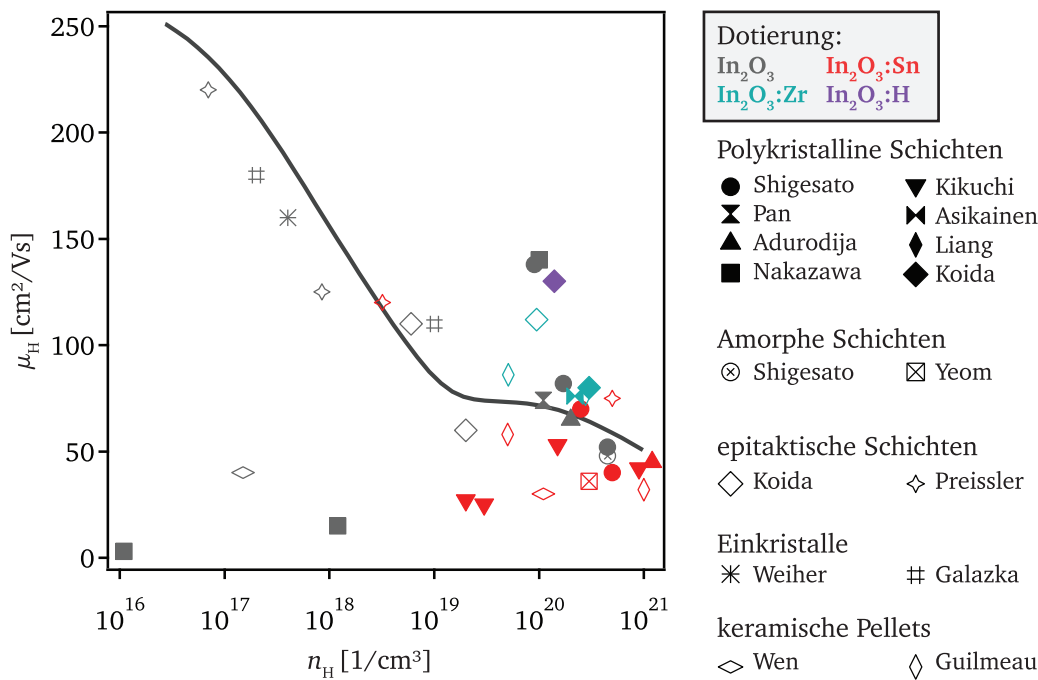


Abbildung 4.3: Literaturübersicht zu Hall-Parametern (Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration) von undotiertem und dotiertem In_2O_3 vorliegend als amorphe, polykristalline oder epitaktische Dünnschicht, Einkristall oder als keramisches Pellet. Die Dotierungsart ist farblich kodiert (grau: In_2O_3 , rot: ITO, türkis: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$, violett: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$). Die Dünnschichtmessungen stammen von Shigesato [144], Pan [145], Adurodija [146], Nakazawa [147], Kikuchi [148], Asikainen [149], Liang [150], Koida [78, 102, 103, 141], Yeom [151] und Preissler [29]. Autoren der Einkristallmessungen sind Weiher [58] sowie Galazka [152], die der keramischen Pellets Wen [153] und Guilmeau [75]. Zum Vergleich ist die berechnete Einkristallbeweglichkeit aus Abbildung 4.2 für nicht parabolische Bänder, eine Ladungszahl $Z = 1$ und eine effektive Masse von $m_e^* = 0,3$ eingezeichnet.

4.4 Literaturübersicht zu Hall-Parametern

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die an epitaktischen Dünnschichten gemessenen und für Einkristalle simulierten Hall-Parameter vorgestellt wurden, soll nun ein Vergleich zu Literaturwerten und In_2O_3 in anderen Morphologien erfolgen. Hierfür wurden typische Werte gesammelt und in Abbildung 4.3 mit der Kurve für den Einkristall aus [29] (nicht-parabolisch, $Z = 1$, $m_e^* = 0,3$) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass für Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{20} 1/cm^3 die Ladungsträgerbeweglichkeiten einiger Proben oberhalb der berechneten Kurve liegen, was nach Preissler *et al.* aus einer Unterschätzung der Abschirmung der Phononen im Modell resultiert. Für Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{19} 1/cm^3 und kleiner stimmen die Modellberechnungen gut mit den Messergebnissen für Einkristalle und epitaktische Dünnschichten überein – hingegen sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten polykristalliner Schichten und keramischer Pellets deutlich geringer. Für Ladungsträgerkonzentrationen größer 10^{20} 1/cm^3 erreichen diese jedoch vergleichbar hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten. Auffällig ist zudem, dass selbst amorphe Dünnschichten beträchtliche Ladungsträgerbeweglichkeiten erzielen. Anhand der Auftragung wird deutlich, dass polykristallines gegenüber einkristallinem Indiumoxid

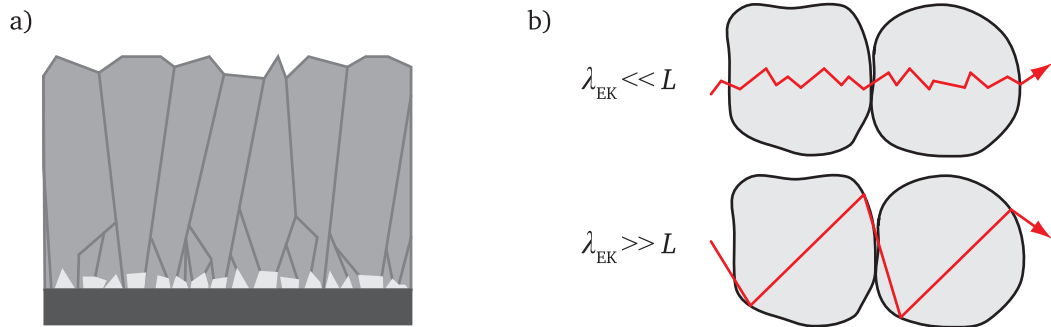


Abbildung 4.4: a) Kolumnares Wachstum als typische Schichtmorphologie für (kathodenzerstäubte) Dünnschichten; b) Bewegungspfad eines Elektrons durch zwei Körner des Durchmessers L bei kleinen (oben) und großen (unten) Werten für die mittlere freie Weglänge im Einkristall λ_{EK} (nach [161]).

zusätzliche Streumechanismen aufweist. Die vergleichsweise niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten bei abnehmender Ladungsträgerkonzentration sind durch Streuung an Korngrenzen bedingt [31, 148, 154, 155]. Des Weiteren geht aus Abbildung 4.3 hervor, dass Sn-dotiertes Indiumoxid tendenziell niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweist als undotiertes, Zr-dotiertes oder H-dotiertes Indiumoxid bei vergleichbarer Ladungsträgerkonzentration. Ursachen hierfür werden später diskutiert (Abschnitte 9.2.2, 10.1, 10.5). Zunächst soll die Thematik der Korngrenzstreuung beleuchtet werden.

4.5 Korngrenzstreuung

Korngrenzen entstehen bedingt durch den Wachstumsprozess von Dünnschichten. Beim Schichtwachstum bilden sich zunächst kleine Nuklei auf dem Substrat, die in der Regel Abstände von weniger als 10 nm aufweisen [156]. Im nächsten Schritt wachsen die Nuklei zu einer geschlossenen Schicht zusammen. Anschließend wächst die Schicht quasi epitaktisch auf den bereits vorhandenen Körnern auf und es ergeben sich, bedingt durch ein komplexes Zusammenspiel von Minimierung der orientierungsabhängigen Oberflächenenergie und der elastischen Dehnungsenergie, bevorzugte Wachstumsrichtungen. Oft resultiert für kathodenzerstäubte Dünnschichten ein kolumnares Wachstum [157], wie in Abbildung 4.4 dargestellt.

An einer Korngrenze treffen zwei Kristallite gleicher oder unterschiedlicher Orientierung aufeinander. Die strukturellen Unterbrechungen des idealen Kristallgitters stellen Streuzentren für die Ladungsträger dar. An der Grenzfläche ist jedoch nicht nur die strukturelle Ordnung unterbrochen, auch die elektronische Struktur ist gestört. Es liegen intrinsische und extrinsische Defektzustände vor. An der Grenzfläche bzw. Korngrenze bestehen ungesättigte Bindungen (*Dangling Bonds*), welche sogenannte „intrinsische“ Defektzustände darstellen. „Extrinsische“ Defektzustände entstehen durch die Anlagerung von Fremdatomen, z.B. durch die Adsorption von Gasen [158]. Bedingt durch die lokale Unordnung und die gegebenenfalls vorliegende Ladung an den Grenzflächen segregieren hier zudem bevorzugt Verunreinigungen bzw. Dotierelemente oder es bilden sich sogar Ausscheidungsphasen [158–160].

In einem vereinfachten Bild kann die Situation an einer Korngrenze mit der Ausbildung von Fallenzuständen beschrieben werden, welche Ladungsträger aus dem Kornvolumen aufnehmen oder in das Korn überführen können. Im Fall des n-Halbleiters, welcher aufgrund der Relevanz für diese Arbeit im Folgenden ausschließlich betrachtet wird, ist die Übertragung von Elektronen in die Korngrenzzustände relevant. In Folge der Ladungsträgerverarmung in der Nähe der Korngrenze verbiegen die Energiebänder nach oben und eine Potentialbarriere bildet sich aus (vergleiche Abschnitt 2.3). Diese muss beim Ladungstransport von den Elektronen überwunden werden.

Nochmals hervorzuheben und wichtig für die detaillierte Betrachtung ist, dass Korngrenzen zwei getrennt voneinander zu betrachtende Einflüsse auf den Ladungstransport haben [162, 163]: Zum einen führen sie durch die Unterbrechung der Kristallstruktur zur Streuung der Ladungsträger. Dies limitiert die mittlere freie Weglänge auf die Dimension der Korngröße [162–164]. Zum anderen bilden sich Potentialbarrieren durch Korngrenzfalenzustände aus, welche die Ladungsträger überwinden müssen [165, 166]. Um zu entscheiden, welcher der beiden Effekte im vorliegenden Material für die Streuung an Korngrenzen dominant ist, muss die mittlere freie Weglänge λ der Ladungsträger betrachtet werden. Wird das polykristalline Material vereinfacht als „Einkristall mit Korngrenzen“ definiert, so ist für den folgenden Vergleich die freie Weglänge im Einkristall λ_0 relevant. Ist λ_0 wesentlich kleiner als die Korngröße, so haben die strukturell bedingten Streuprozesse an den Korngrenzen keinen Einfluss mehr gegenüber der innerhalb des Korns stattfindenden Streuprozesse (Phononen, ionisierte Störstellen etc.). Ist die mittlere freie Weglänge des Einkristalls groß gegenüber der Korngröße, so wird die mittlere freie Weglänge auf die Dimension der Korngröße limitiert (siehe Abbildung 4.4).

Die mittlere freie Weglänge in einem Einkristall λ_0 berechnet sich nach den Formeln der klassischen Physik wie folgt [36, 158, 161]:

$$\lambda_0 = \tau \cdot v_{\text{th}} = \frac{m_e^* \mu_0}{e} \cdot \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_e^*}} \quad (4.8)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, m_e^* die effektive Masse des Elektrons, τ die Relaxationszeit, v_{th} die thermische Geschwindigkeit und μ_0 die Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall. Für Indiumoxid ergeben sich aus den von Preissler *et al.* [29] vorgestellten Einkristall-Ladungsträgerbeweglichkeiten mittlere freie Weglängen von $\lambda_0 \approx 1,3 \text{ nm}$ (hohe n und $\mu_0 = 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) bis maximal $\lambda_0 \approx 6,7 \text{ nm}$ (niedrige n , $\mu_0 = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) für Raumtemperatur. Im Vergleich zu den aus den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abschnitte 9.1.3 und 9.2.4) bestimmten Korngrößen sind somit die freien Weglängen klein. Die eigentliche Streuung durch Korngrenzen (unabhängig von den Potentialbarrieren) ist damit in Indiumoxid vernachlässigbar. Aus diesem Grund ist es für In_2O_3 -Dünnschichten ausreichend, den Einfluss der Barriere zu analysieren.

Zusammenfassend kann für In_2O_3 der Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungstransport wie folgt beschrieben werden: Die Bildung einer Potentialbarriere an einer Korngrenze beeinträchtigt

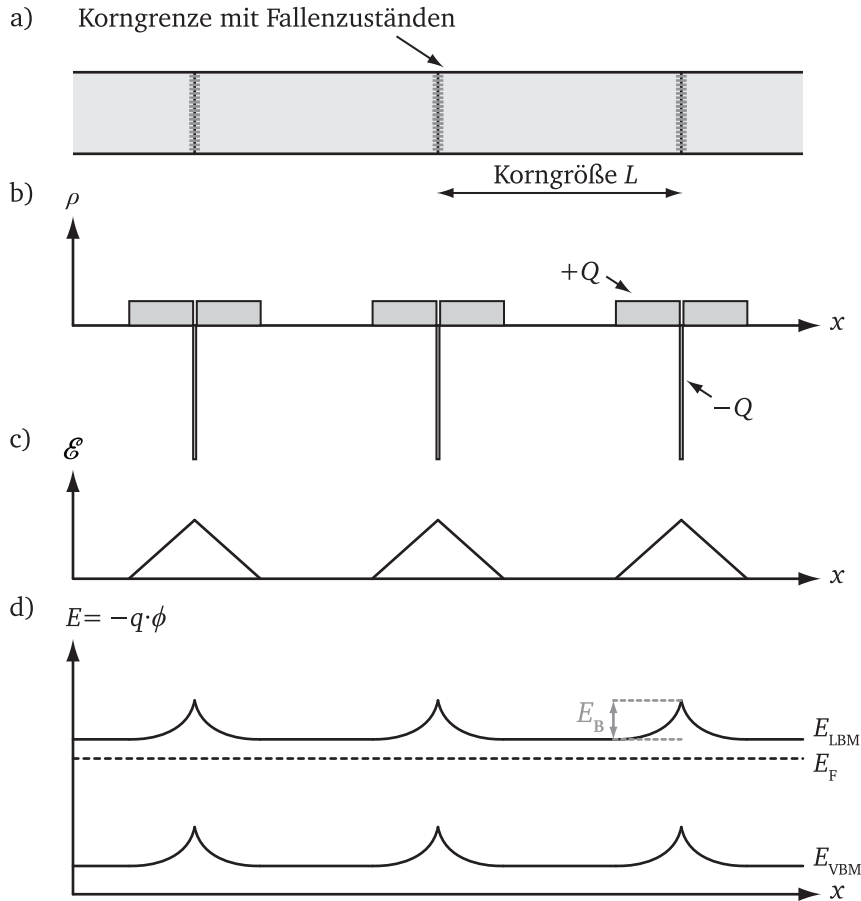


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Seto-Modells für einen n-Halbleiter. a) Eindimensionale Kornstruktur mit Korngrenzen und Fallenzuständen, b) Ladungsträgerdichte ρ mit Ladungen $+Q$ und $-Q$, c) Verlauf des Elektrischen Feldes \mathcal{E} , d) Energiebandverlauf E eines polykristallinen Materials mit Korngrenzbarriere (nach [165], angepasst für n-Halbleiter).

tigt die Leitfähigkeit in zweierlei Hinsichten. Erstens nimmt die Ladungsträgerkonzentration aufgrund der Verarmung ab; zweitens wird durch die energetische Barriere die Ladungsträgerbeweglichkeit vermindert.

Im Folgenden wird das in der Literatur etablierte Seto-Modell zur Korngrenzstreuung beschrieben.

4.5.1 Das Seto-Modell

Aufgrund der häufigen Anwendung von polykristallinem Silizium in der Halbleiterindustrie wurde die Korngrenzstreuung insbesondere für Silizium experimentell und theoretisch untersucht. Ein weit verbreitetes und auch häufig auf entartete Halbleiter übertragenes Modell wurde von Seto im Jahr 1975 entwickelt [165]. Seto beobachtete, dass an mittels Ionenimplantation p-dotierten polykristallinen Si-Schichten die Hall-Ladungsträgerbeweglichkeit für mittlere Dotierkonzentrationen wesentlich geringer ist als für niedrige und hohe Ladungsträgerkonzentrationen [165]. Bereits aus früheren Arbeiten war bekannt, dass in Korngrenzzuständen gefangene Elektronen zu einer Verarmungsrandschicht an den Korngrenzen führen [167–169]. In Folge der

Bandverbiegung von Leitungs- und Valenzband entstehen energetische Barrieren, die Korngrenzbarrieren E_B , über die zu transportierende Ladungsträger mittels thermischer Emission angeregt werden müssen (vgl. Abbildung 4.5 d)). Dies beeinflusst wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeit. Im Seto-Modell werden die Annahmen gemacht, dass alle Körner eine identische Korngröße L haben; zudem gibt es nur eine Dotieratomsorte (im Fall des von Seto verwendeten Silizium ist dies der Akzeptor Bor). Die Dotanden liegen homogen verteilt vor und sind alle ionisiert. Die Breite der Korngrenze ist infinitesimal klein. An den Korngrenzen liegen Fallenzustände mit der Dichte N_{KG} [$1/\text{cm}^2$] bei der Energie E_t^4 vor. Im Ausgangszustand sind die Fallenzustände neutral und werden durch die Besetzung mit Elektronen bzw. Löchern geladen. Die Korngrenzbarriere E_B entspricht im Seto-Modell der Bandverbiegung und ist eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Um E_B zu berechnen, wird die Poissongleichung gelöst, indem die Ladungsträgerdichte ρ zweimal integriert wird (siehe Gleichung 2.9). Da die Fragestellung im vorliegenden vereinfachten Modell eindimensional ist, ist es ausreichend, die eindimensionale Poissongleichung zu verwenden. Als Randbedingung wird aus der Symmetrie abgeleitet, dass das elektrische Feld \mathcal{E} in der Kornmitte null ist, folglich dort eine Flachbandsituation vorliegt. Des Weiteren ist der Bandverlauf als kontinuierlich gegeben. In Abbildung 4.5 ist der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte ρ , elektrischem Feld \mathcal{E} und Energiebandverlauf skizziert.

Seto verwendet außerdem die *Depletion Approximation*, das heißt die Raumladungsdichte nimmt abrupt auf null ab. Im Folgenden werden von ihm zwei Fälle bei gegebener Korngröße L und Korngrenzfallendichte N_{KG} in Abhängigkeit der Donatorkonzentration N_D betrachtet:

$$1. \text{ Fall: } L N_D < N_{KG} \rightarrow E_B = \frac{e^2 L^2 N_D}{8 \epsilon_0 \epsilon_s} \quad (4.9)$$

Der 1. Fall tritt ein, wenn die Donatorkonzentration klein ist. Das gesamte Korn weist eine Ladungsträgerverarmung auf, was in der hier vorliegenden symmetrischen Beschreibung eine Raumladungszone der Breite des halben Kornes $L/2$ ergibt. Die Fallenzustände sind nur teilweise gefüllt, da die Donatoren nur eine begrenzte Anzahl an Ladungsträgern zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist die Korngrenzbarrierenhöhe E_B linear abhängig von der Donatorkonzentration N_D .

$$2. \text{ Fall: } L N_D > N_{KG} \rightarrow E_B = \frac{e^2 N_{KG}^2}{8 \epsilon_0 \epsilon_s N_D} \quad (4.10)$$

Im 2. Fall ist die Donatorkonzentration hoch, weswegen die Raumladungszone sich trotz vollständig gefüllter Fallenzustände nur über einen Teilbereich des Kornes erstreckt. Hier nimmt die Korngrenzbarrierenhöhe invers proportional mit N_D ab.

Die nach Seto berechnete Korngrenzbarriere ist, in Abhängigkeit der Donatorkonzentration, für verschiedene Korngrenzfallenzustandsdichten N_{KG} und Korngrößen L in Abbildung 4.6 a) dargestellt. Für L wurden 50 nm bzw. 100 nm eingesetzt, da die Körner der in dieser Arbeit hergestellten Schichten in etwa diesen Durchmesser aufweisen. Für N_{KG} wurden die von Ellmer und

⁴ trap

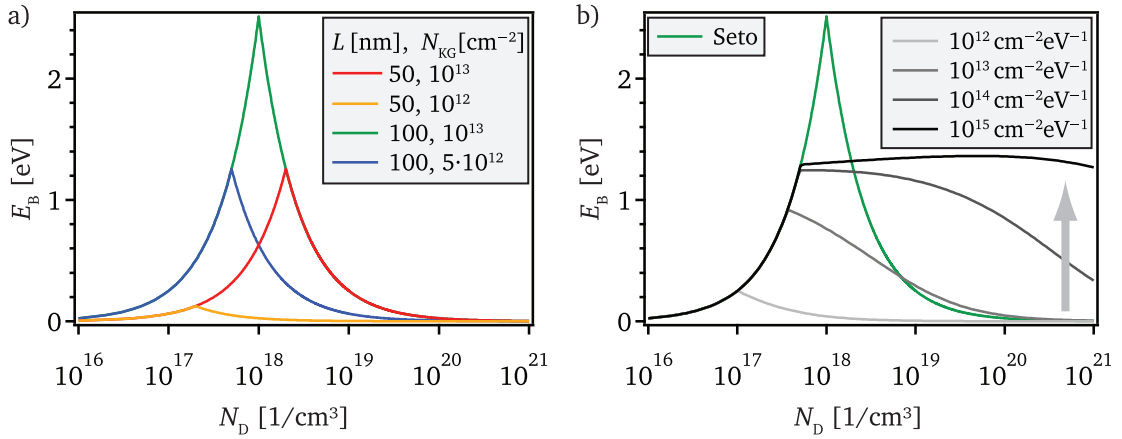


Abbildung 4.6: Korngrenzbarriere E_B nach a) dem Seto-Modell und b) der Erweiterung von Baccarani berechnet für In_2O_3 mit $\epsilon_s = 9$ und $T = 300$ K. Für das Seto-Modell wird die Korngröße L sowie die Korngrenzfallendichte variiert. Für die Modellerweiterung von Baccarani wird nur die Korngrenzfallendichte verändert, hierbei ist $L = 100$ nm.

Mientus ermittelten Werte für TCOs von $10^{12} 1/\text{cm}^3$ bis $10^{13} 1/\text{cm}^3$ verwendet [154]. Für mittlere Donorkonzentrationen N_D ergibt sich ein Maximum in E_B , welches bei $L N_D = N_{KG}$ auftritt.

Durch die Ladungsträgerverarmung in den Körnern entspricht die Konzentration der am Transport teilnehmenden Ladungsträger nicht der, die in einem vergleichbar dotierten Einkristall vorläge. Nach Seto wird die mittlere am Transport beteiligte Ladungsträgerkonzentration integral über das Korn unter Verwendung der Boltzmann-Näherung (vgl. Gleichung 2.6) berechnet.

Für die Ladungsträger gibt es mehrere Möglichkeiten die Korngrenzbarriere zu überwinden. Sie können entweder durch thermische Emission über die Barriere angeregt werden oder durch die Barriere hindurch tunneln. Das quantenmechanische Tunneln ist nur dann möglich, wenn die Barriere hinreichend schmal ist, was nur bei sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen gegeben ist. Damit der Tunnelstrom j_{tunnel} gegenüber dem thermischen Emissionsstrom j_{TE} gewichtig wird, müsste die Barriere zudem hoch sein. Dies ist in der Regel nicht der Fall, weshalb Seto nur den thermischen Emissionsstrom betrachtet. Zunächst soll eine einzelne Korngrenze zwischen den Körnern A und B betrachtet werden. Beim Anlegen einer Spannung V ergibt sich die Stromdichte über die Korngrenzbarriere von Korn A zu Korn B unter Verwendung des Modells für einen Doppel-Schottky-Kontakt zu [165, 170]:

$$j_{\text{TE}} = j_{A \rightarrow B} - j_{B \rightarrow A} = n_0 e \left(\frac{k_B T}{2\pi m_e^*} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{V_A}{k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{V_B}{k_B T} \right) \right] \quad (4.11)$$

Hierbei sind V_A und V_B die in den Körnern A und B jeweils abfallenden Spannungen. Sie addieren sich zur angelegten Spannung V . n_0 ist die im Einkristall vorliegende Ladungsträgerkonzentration. In einer polykristallinen Probe ist aufgrund der zahlreichen Korngrenzen die an einer Korngrenze abfallende Spannung sehr klein ($qV \ll k_B T$) so dass wie folgt genähert werden kann:

$$j_{\text{tE}} = n_0 e^2 \left(\frac{1}{2\pi m_e^* k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) V \quad (4.12)$$

Mit dem allgemeinen Ohm'schen Gesetz und der Umformulierung $j_{\text{tE}} = \sigma \mathcal{E} = e n \mu V / L$ folgt für die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{\text{KG,Seto}}$ bei thermischer Emission über die Korngrenze KG:

$$\mu_{\text{KG,Seto}} = \frac{eL}{\sqrt{2\pi m_e^* k_B T}} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) = \mu_{0,\text{Seto}} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \quad (4.13)$$

Hierbei wird der Vorfaktor als Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb eines Korns $\mu_{0,\text{Seto}}$ betrachtet [31, 171]; der Zusammenhang aus Gleichung 4.13 ist auch als Petritz-Beziehung bekannt [172]. An dieser Stelle vernachlässigt Seto, dass die Ladungsträgerkonzentration in den verarmten Körnern niedriger ist als im Einkristall.

Zusammenfassend gilt nach dem Seto-Modell, dass der Ladungsträgertransport über die Korngrenzbarriere E_B analog zur thermischen Emission von Ladungsträgern über eine Barriere erfolgt. Hierbei ist die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{\text{KG,Seto}}$ exponentiell abhängig von der Korngrenzbarriere E_B und wird durch die Temperatur aktiviert. Die Korngrenzbarriere E_B wird im Gegensatz zur klassischen thermischen Emission nicht von Ferminiveau zum Leitungsbandminimum bemessen, sondern entspricht der Bandverbiegung. Dies wird damit begründet, dass die Elektronen zum Zeitpunkt der Überwindung der Barriere bereits im Leitungsband für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Eine Diskussion hierzu wird in Abschnitt 10.2.4 geführt.

Als Näherungen wurden die *Depletion Approximation* sowie – für die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration – die Boltzmann-Näherung verwendet. Die als Beweglichkeit innerhalb des Korns angesehene Größe $\mu_{0,\text{Seto}}$ hängt unter anderem proportional von der Kristallitgröße L ab; dieser Zusammenhang wurde in der Literatur bereits hinterfragt [158, 173]. Außerdem stimmt die gemessene Temperaturproportionalität mit $T^{-1/2}$ nicht mit der für Einkristalle beobachteten komplexen temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit überein [29, 174]. Ein weiterer Kritikpunkt am Seto-Modell ist die von der energetischen Lage der Korngrenzfallenzustände unabhängige Barrierenhöhe E_B .

Diskussionswürdig ist ebenfalls die bestimmte Barrierenhöhe aus Abbildung 4.6 a), für deren Berechnung typische Werte für Indiumoxid eingesetzt wurden. Mit 1 eV bis 2 eV ist die maximale Barrierenhöhe sehr hoch. Der Exponentialterm in Gleichung 4.13 nimmt bei Einsetzen dieser Barrierenhöhe Werte kleiner 10^{-16} bei Raumtemperatur an. Die sich daraus ergebenden Beweglichkeiten wären viel zu klein, um sie mit dem Hall-Effekt messen zu können. Die in der Literatur bestimmten Barrierenhöhen sind in der Regel kleiner als 0,1 eV [31, 165, 173, 175] (für $E_B = 0,1$ eV nimmt der Exponentialterm den Wert 10^{-2} an). Auch aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass eine Überarbeitung des Modells notwendig ist.

4.5.2 Weiterentwicklungen des Seto-Modells

Ein guter Überblick über die Weiterentwicklungen und Erweiterungen des Seto-Modells ist in der kürzlich publizierten Dissertation von Bikowski gegeben [176]. An dieser Stelle werden nur die wichtigsten Ansätze erläutert.

Erweiterung von Baccarani

Im Seto-Modell werden ausschließlich die beiden Grenzfälle betrachtet, dass entweder das Korn komplett verarmt ist und die Fallenzustände teilweise gefüllt sind (1. Fall) oder dass die Fallenzustände komplett gefüllt sind und die Verarmungsrandschicht nur am Randbereich des Korns lokalisiert ist (2. Fall). In der von Baccarani *et al.* 1978 eingeführten Erweiterung des Seto-Modells wird die Option gegeben, dass die Fallenzustände nur teilweise besetzt sind und sich die Verarmungsrandschicht nur über einen Bereich des Korns erstreckt [166]. Kornmittig liegt in diesem Fall ein Bereich mit flachen Energiebändern vor. Zudem erstellen Baccarani *et al.* Modelle für zwei unterschiedliche Fallenzustandsdichten: zum einen eine monovalente Fallenzustandsdichte wie im Seto-Modell, bei der sich alle Fallenzustände bei der gleichen Energie E_t befinden, und zum anderen eine kontinuierlich in der Bandlücke verteilte Zustandsdichte. Bei letzterer wird die Zustandsdichte N_{KG} pro Energieintervall mit der Einheit $[1/\text{cm}^2\text{eV}]$ angegeben. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} befindet sich in der Mitte der Bandlücke: Liegt das Fermi-niveau oberhalb E_{CNL} , so wirken die Fallenzustände als Akzeptoren, im umgekehrten Fall als Donatoren.

Im Folgenden wird die kontinuierliche Zustandsdichteverteilung genauer beleuchtet. Um die Korngrenzbarriere E_B zu berechnen, verwenden die Autoren die Ladungsneutralitätsbedingung, das heißt die Ladung in der Raumladungszone des Korns entspricht betragsmäßig der Ladung in den Korngrenzfallenzuständen:

$$2N_D w = \int_0^{E_F - E_B} N_{KG}(E) dE = (E_F - E_B) N_{KG} \quad (4.14)$$

Hierbei ist w die Breite der Raumladungszone, und der obige Zusammenhang ergibt sich unter Verwendung der *Depletion Approximation* für $T = 0\text{ K}$. Der Ursprung der Energieachse und zugleich Position des Ladungsneutralitätsniveaus bezieht sich im Modell auf die Mitte der Bandlücke. Für die weitere Vorgehensweise wird von den Autoren eine kritische Donatorkonzentration N_D^* eingeführt, unterhalb derer die Körner durchgehend verarmt sind. In diesem Fall wird die berechnete Barriere E_B aus dem Seto-Modell 4.9 verwendet.

Ist $N_D > N_D^*$, so ist der verarmte Bereich schmäler als die halbe Kornbreite und es gilt [166]:

$$E_B = E_F - \frac{4\epsilon_0\epsilon_s N_D}{e^2 N_{KG}^2} \left[\left(1 + \frac{e^2 N_{KG}^2 E_F}{2\epsilon_0\epsilon_s N_D} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (4.15)$$

E_F wird auch hier wieder von der Bandlückenmitte aus bemessen und ist für n-Halbleiter positiv. In Abbildung 4.6 ist rechts die resultierende Barriere für die für In_2O_3 in der Literatur gegebenen Konstanten bei einer Korngröße von 100 nm dargestellt. Für niedrige N_{KG} gleicht die berechnete Barriere der Barriere aus dem Seto-Modell. Für hohe N_{KG} wird durch Verwendung der Baccarani-Erweiterung der Bereich mit den höchsten Barrieren „abgeschnitten“. Allerdings steigt E_B mit steigender Fallenzustandsdichte bei hohen Dotierkonzentrationen (10^{20} 1/cm^3 bis 10^{21} 1/cm^3) an. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da für hohe Ladungsträgerkonzentrationen die Ladungsträgerbeweglichkeit hoch bzw. zumindest gut messbar ist, was auf eine geringe Barriere schließen lässt (vergleiche Abbildung 4.3).

Erweiterung von Garcia-Cuenca

Garcia-Cuenca *et al.* erweitern das von Baccarani *et al.* vorgestellte Modell für die monovalente Fallenzustandsdichte (oben nicht diskutiert) um einen zusätzlich zur thermischen Emission eingeführten Tunnelstrom [177, 178]. Für den Tunnelstrom wird eine Korngrenzbreite von wenigen nm als Tunnelbarriere angenommen. Der Tunnelstrom durch eine Barriere nimmt exponentiell mit zunehmender Barrierenbreite und energetischer Höhe ab.

Bikowski vergleicht für den entarteten n-Halbleiter ZnO die Ladungsträgerbeweglichkeiten, die sich aus den Beiträgen des Ladungstransports aus thermischer Emission und direktem Tunneln durch die Barriere ergeben [176]. Hierbei wird deutlich, dass die sich aus dem Tunnelprozess ergebende Ladungsträgerbeweglichkeit in der Regel deutlich kleiner ist als die aus der thermischen Emission resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit. Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Barrienhöhe E_B und Korngrenzbreite: Ist das Korn stark an Ladungsträgern verarmt, so ist die Tunnelbarriere sehr breit, und entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit für den Tunnelprozess sehr gering. Für schmale Korngrenzbreiten hingegen ist auch die Barriere E_B niedrig, so dass bereits bei Raumtemperatur hinreichend Energie zur Verfügung steht, um die thermische Emission über die Barriere zu ermöglichen. Bikowski vernachlässigt deshalb den Tunnelstrom in seinem weiteren Vorgehen. Abschließend sei zu der Erweiterung von Garcia und Cuenca noch erwähnt, dass die Autoren auf die Verwendung der Boltzmann-Näherung verzichten und somit ihr Modell zumindest in diesem Punkt auf entartete Halbleiter ausweiten. Jedoch wird auch hier die *Depletion Approximation* verwendet.

Weitere Korngrenzstreuungsmodelle

Viele Autoren verwenden das ursprüngliche Seto-Modell ebenfalls für die Beschreibung der Korngrenzstreuung von entarteten Halbleitern [31, 154, 179]. Jedoch wurden auch Versuche unternommen, gezielt Modelle für entartete Halbleiter zu entwickeln bzw. bestehende zu erweitern. Nirgendwo wird jedoch erwähnt, dass auf die *Depletion Approximation* verzichtet wurde. Bikowski erarbeitete, ausgehend von dem Modell von Garcia und Cuenca, ein für Zinkoxid passendes, empirisches Modell [176, 180]. Sein Modell ist somit eingeschränkt (da die *Depletion Approxima-*

tion verwendet wird) auch für entartete Halbleiter gültig. Des Weiteren wird die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber dem Vorgängermodell besser beschrieben.

Einige Autoren erweitern zudem ihr Modell mit der Annahme, dass Inhomogenitäten im Material die Barriereigenschaften und somit den Ladungstransport beeinflussen. Weis und Lipperheide analysieren zum Beispiel den Einfluss von Fluktuationen in der Korngröße, woraus sich unterschiedliche Barrierenhöhen ergeben [163, 164]. Unterschiedliche Barrierenhöhen innerhalb einer einzelnen Korngrenze werden von Kajikawa eingehend beleuchtet [162, 181].

Im vorgeschlagenen Modell von Prins [173] wird weder auf die Korngrenzfallendichte noch auf deren Verteilung eingegangen, sondern es wird ein Fit-Prozess durchgeführt mit vergleichsweise vielen Parametern, unter anderem der Korngrenzbarriere E_B .

Jedes Modell hat somit seine Schwächen und ein auf entartete Halbleiter abgestimmtes Modell liegt bislang nicht vor. In dieser Arbeit wird aus diesem Grund ein für Indiumoxid zugeschnittenes Modell entwickelt und angewandt.



5 Schichtdeposition

Die in dieser Arbeit untersuchten undotierten und dotierten In_2O_3 -Dünnschichten wurden mittels Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden, einer Depositionsmethode, welche in die Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungen (PVD¹) einzuordnen ist [182]. Der Vorgang wird im englischen als *sputtering* bezeichnet, was mit „zerstäuben“ übersetzt werden kann. Gegenüber anderen Abscheideprozessen (Sol-Gel-Abscheidung, Verdampfung, chemische Gasphasenabscheidung, Spray-Pyrolyse) zeichnet sich die Magnetron-Kathodenzerstäubung aus durch Eignung für zahlreiche Materialien, gute Haftung der Schichten, hohe Depositionsraten (variabel einstellbar), sowie Homogenität und Kompaktheit der Schichten [182, 183]. Die Möglichkeit großflächiger Beschichtung sowie die gegebene Kontrollierbarkeit und Stabilität des Prozesses und niedrige Betriebskosten machen diese Depositionsmethode für die Anwendung in der Industrie attraktiv.

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung eingeführt. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf dem Einfluss von energetischen Teilchen während des Schichtwachstumsprozesses. Im Anschluss wird die Präparation der Dünnschichten in dieser Arbeit vorgestellt. Dies beinhaltet die Vorstellung der verwendeten Materialien (Targets), die Depositionsparameter sowie deren Variation. Abschließend werden knapp Charakterisierungsmethoden (Photoelektronenspektroskopie, Profilometrie, Röntgenbeugung) vorgestellt, welche die Hauptcharakterisierungsmethoden der hergestellten Dünnschichten (elektrische Messungen: Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen sowie Relaxationsmessungen hierzu) ergänzen.

5.1 RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei einem Kathodenzerstäubungsprozess wird eine Spannung zwischen einer Kathode und einer Anode angelegt. Geschieht dies im Vakuum, so steigt das elektrische Potential linear zwischen den Elektroden an, das elektrische Feld ist konstant. Wird jedoch Gas in das System gefügt und ein Plasma gezündet, so ergibt sich ein komplexer Potentialverlauf zwischen den beiden Elektroden. Dieser hängt mit der inhomogenen Verteilung der Ladung von Elektronen und Ionen zusammen. Der Potentialverlauf hat wesentlichen Einfluss auf die Energieverteilung der auf das Target und die Probe eintreffenden Partikel und folglich auf die Wachstumseigenschaften der Schicht, worauf weiter unten detailliert eingegangen wird. Positive Ionen werden zur Kathode, welche aus dem abzuschheidenden Material besteht, beschleunigt und zerstäuben dieses. Die zerstäubten Partikel kondensieren auf der Anode, zu welcher das Probensubstrat gehört, und bilden die Schicht.

¹ Physical Vapour Deposition

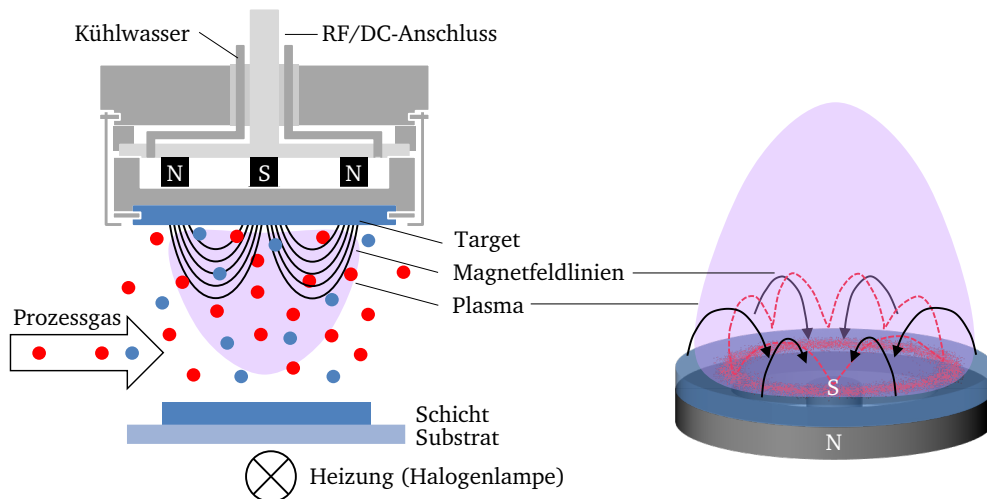


Abbildung 5.1: Links: Aufbau der verwendeten planaren Magnetron-Kathode. Rechts: Veranschaulichung des Verlaufs der Magnetfeldlinien (schwarz) und der zykloidalen Bewegungsbahn der Elektronen (rot gestrichelt) an der Targetoberfläche [38].

Kathodenzerstäubungsprozesse können nach Art der Anregung zwischen DC^2 und AC^3 kategorisiert werden [182]. Die Wahl eines Wechselfeldes hat den Vorteil, dass auch elektrisch isolierende Materialien abgeschieden werden können. Üblich sind Wechselfelder mit einer Frequenz von 13,56 MHz (aus dem Radiofrequenzbereich, daher der Begriff RF). Bei Frequenzen oberhalb von 1 MHz können die Ionen nicht mehr dem Feld folgen. Elektronen hingegen oszillieren hin und her und bekommen ausreichend Energie, um Atome zu ionisieren. Damit Schichtwachstum unter RF-Anregung überhaupt erst möglich ist, werden Probe und Kammerwände auf ein Potential gelegt und agieren zusammen als Anode, um die Flächenverhältnisse von Kathode und Anode zugunsten der Anode zu verschieben. Damit wird die Zerstäubung der Probe (bedingt durch das Wechselfeld) möglichst gering gehalten.

An die Kathodenposition wird das gewünschte zu zerstäubende Schichtmaterial gesetzt. Dieses liegt in Form eines Targets vor, welches in dieser Arbeit einem gepressten und gesinterten keramischen Pellet mit 2“ Durchmesser (etwa 5 cm) und wenigen Millimetern Dicke entspricht. Zur Abscheidung oxidischer Verbindungen, wie zum Beispiel In_2O_3 , kann auch ein metallisches In-Target verwendet werden. Bei Zugabe der passenden Menge Sauerstoff in das Prozessgas wird die Oxidverbindung abgeschieden; dieser Vorgang wird als reaktives Kathodenzerstäuben bezeichnet. Vielfach werden In_2O_3 -Dünnschichten in der Literatur auf diesem Weg prozessiert [184–187]; ein Nachteil ist jedoch die gegenüber der Verwendung keramischer Targets aufwendigere Prozessoptimierung.

Des Weiteren kann zur jeweils gewählten Anregungsart noch die Verwendung eines Magnetrons kombiniert werden, um die Abscheiderate zu erhöhen. Der zugehörige und auch hier verwendete Aufbau für eine planare Magnetron-Kathode ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Hinter dem Target sind Permanentmagnete so angebracht, dass die magnetischen Feldlinien senkrecht zum

² Direct Current – Gleichstrom

³ Alternating Current – Wechselstrom

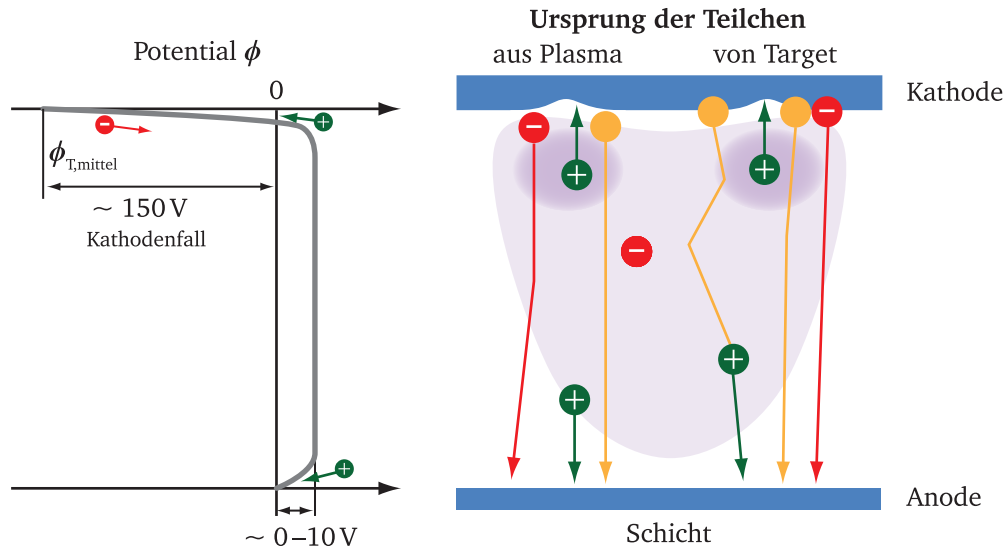


Abbildung 5.2: Links: Potentialverlauf zwischen Target (Kathode) und geerdeter Schicht/Substrat (Anode) für RF-Anregung. Rechts: Elementare Prozesse geladener und neutraler Teilchen bei der Kathodenzerstäubung (angelehnt an [188]).

elektrischen Feld stehen. Elektronen, deren Bewegungsrichtung von der Oberflächennormalen des Targets abweicht, werden somit durch die Lorentz-Kraft auf eine Zykloidenbahn gezwungen. Wie sich das Elektron im Plasma entlang des Targets bewegt, ist mit roten Strichlinien eingezeichnet. Durch die konzentrierte Bewegung der Elektronen vor dem Target erhöht sich in diesem Bereich die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Prozessgasatome, wodurch niedrigere Prozessgasdrücke nötig sind im Vergleich zu Kathoden ohne Magnetronunterstützung. Die Depositionsrate ist folglich höher bei gleicher Leistung des RF-Feldes.

Schichtwachstum und Energien der auftreffenden Teilchen

Das Wachstum und die Eigenschaften der Schichten werden sowohl durch die gewählte Art der Anregung als auch durch die Prozessparameter (z. B. Druck, Leistung, Prozessgaszusammensetzung) geprägt. Bei der Deposition mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hat die Energieverteilung der Partikel, welche auf die Schichtoberfläche auftreffen, maßgeblichen Einfluss auf die Schichteigenschaften. Sie wirkt sich auf Zusammensetzung der Schicht, Textur, Korngröße, Spannungszustände und vorliegende Defekte aus [182, 189, 190]. Die kinetische Energie der Spezies wird ihrerseits durch den Potentialverlauf zwischen Kathode (Target) und Anode (Substrat) beeinflusst. Im Gegensatz zur DC-Anregung wird bei der RF-Anregung keine gezielte *Bias*-Spannung zwischen Target und Probe angelegt. Durch das Wechselfeld tauschen die Rolle von Anode und Kathode permanent, weshalb zu erwarten wäre, dass in einer Hälfte des Feldzyklus Material von der Kathode und in der anderen von der Anode abgetragen wird. Durch die geschickte Wahl der Flächenverhältnisse von Kathode (Target, klein) und Anode (Schicht und Kammerwände, groß) sowie aufgrund der wesentlich höheren Beweglichkeit der Elektronen ergibt sich jedoch automatisch ein sogenannter *Self-Bias* [182]. Die Elektronen sammeln sich an der kleineren Kathode, weshalb diese auf einem negativen Potential liegt.

Der Abfall der Spannung vor der Kathode wird als „Kathodenfall“ bezeichnet. An der Anode fällt hingegen eine vergleichsweise kleinere Spannung ab, insbesondere wenn diese geerdet ist, wie auch in dieser Arbeit gegeben (siehe Abbildung 5.2). Aus dem Potentialverlauf wird ersichtlich, dass positive Ionen, wie zum Beispiel Ar^+ , sowohl auf das Target als auch auf die Probe beschleunigt werden. Die kinetische Energie der auf das Target auftreffenden positiven Ar^+ -Ionen ist aufgrund der hohen beschleunigenden Spannung von etwa -150 V ausreichend hoch, um das Target zu zerstäuben. Im rechten Teil der Abbildung 5.2 sind die Elementarprozesse geladener und neutraler Teilchen schematisch dargestellt, welche ihren Ursprung im Plasma (links) bzw. von der Targetoberfläche (rechts) haben [188]: Positive Ionen aus dem Plasma (fast ausschließlich Ar^+) werden auf die Targetoberfläche beschleunigt und zerstäuben diese. Dabei entstehende positive Ionen sind an der Targetoberfläche, bedingt durch den Potentialverlauf, gefangen; neutrale Teilchen können sich durch den Impulsübertrag beim Zerstäuben von der Targetoberfläche wegbewegen. Typische Energien sind wenige bis ein paar Dutzend Elektronenvolt und abhängig von der Bindungsenergie an der Targetoberfläche [191]. Durch Kollisionen in der Gasphase werden sie teilweise ionisiert und erfahren damit im Potentialabfall vor der Anode eine geringfügige Beschleunigung auf die Schicht. An der Targetoberfläche sich bildende negative Ionen erfahren eine Beschleunigung durch die am Target abfallende Spannung. Hieraus resultieren vergleichsweise hohe kinetische Energien und entsprechend kleine Streuquerschnitte, weswegen die hochenergetischen negativen Ionen kaum mit anderen Teilchen des Plasmas wechselwirken und ungehindert auf die Schicht auftreffen [191]. Zu den aus dem Plasma resultierenden Effekten gehört die Neutralisierung und Reflektion positiv geladener Teilchen, aber auch die Ionisierung von elektronegativen Spezies in der Nähe der Targetoberfläche. Letztere werden ebenfalls auf die Probe beschleunigt. Im Plasma entstehende negative Teilchen erfahren hingegen keine Beschleunigung, da das Potential im Plasma konstant verläuft. Positive Ionen aus dem Plasma in Anodennähe werden jedoch auf die Probe gelenkt.

Beim Zerstäuben von keramischen ITO-Targets treffen unter anderem folgende positive Ionen auf die Schicht [192, 193]: O_2^+ , In^+ , Sn^+ , InSn^+ , In_2O^+ . Außerdem kommt es zu Reaktionen zwischen neutralen Spezies und Ionen aus dem Plasma, wobei zum Beispiel InAr^+ , ArO^+ und Ar^{2+} entstehen. Der Beschuss der Schicht durch positive Ionen wirkt sich allgemein positiv aus [191, 194], da die kinetische Energie dieser Spezies nur wenige Elektronenvolt beträgt, wenn die Probe auf Masse liegt und somit relativ gering ist. Durch den Energieeintrag wird die Oberflächendiffusivität erhöht, was zu kompakteren Schichten und größeren Körnern führt. Hieraus folgt eine Verbesserung der optischen und elektrischen Eigenschaften [188, 195]. Negative auf die Probe eintreffende Ionen sind unter anderem O^- , O_2^- , InO^- , SnO^- , InO_2^- und SnO_2^- , wobei O^- -Ionen die höchste Intensität aufweisen [193]. Nach Ellmer gilt die Faustregel, dass ab Ionenenergien $> 50\text{ eV}$ (kristallographische) Defekte entstehen [183]. Diese Energieschwelle wird meist bei negativem Ionenbeschuss überschritten. Die hohen Energien zeigen zudem, dass die negativen Ionen am Target gebildet werden.

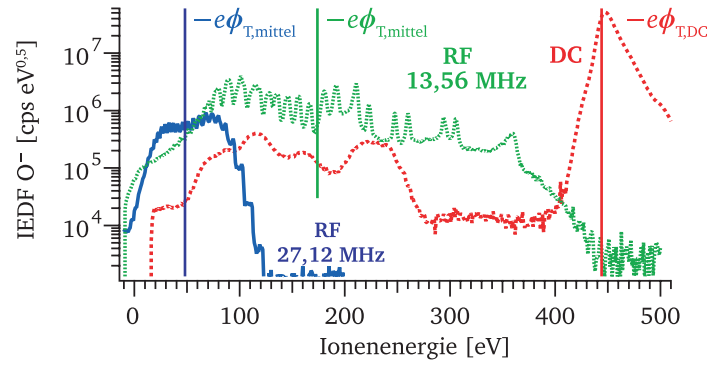


Abbildung 5.3: Ionenenergieverteilungsfunktion IEDF der O^- -Ionen im Plasma beim Zerstäuben eines ZnO-Targets für DC- und RF-Anregung. Die Leistung beträgt 50 Watt, der Abstand zwischen Kathode und Plasma-Monitor beträgt 60 mm. Das DC-Potential des Targets $\phi_{T,DC}$ bzw. das mittlere Potential der RF-Anregung $\phi_{T,mittel}$, welche am Netzteil angezeigt werden, sind mit Linien gekennzeichnet [195]. (Copyright IOP Publishing. Reproduced with permission of IOP Publishing and T. Welzel. All rights reserved.)

Das an der Targetoberfläche vorliegende Potential ϕ_T oszilliert mit der Zeit t mit der vom RF-Generator vorgegebenen Frequenz f und der Target-Amplitude $\phi_{T,A}$ [195]:

$$\phi_T(t) = \phi_{T,mittel} + \phi_{T,A} \cdot \sin(2\pi f t) \quad (5.1)$$

Das mittlere am Target abfallende Potential $\phi_{T,mittel}$ kann am RF-Generator abgelesen werden (DC-Bias) und beträgt etwa 120 V bis 180 V für die Abscheidungen in dieser Arbeit. Durch die Oszillation des Potentials resultiert eine breite Verteilung der kinetischen Energien der Sauerstoffionen, da diese unterschiedliche Beschleunigungsspannung erfahren. Dies ist vergleichend für DC- und RF-Anregung exemplarisch für ZnO in Abbildung 5.3 gezeigt, bei ansonsten gleichen Depositionsbedingungen [195]. Die Messung der Ionenenergien erfolgte mit einem energiedispersiven Ionen-Massenspektrometer, welches dem Target gegenüberstand. Die Ionenenergieverteilungsfunktion weist für die DC-Anregung ein deutliches Maximum bei der Energie auf, die durch die Beschleunigung der Ionen über die am Target abfallende Spannung $\phi_{T,DC}$ entsteht.

Gegenüber der DC-Anregung ist die Ionenenergie bei RF-Anregung geringer, was durch den kleineren Kathodenfall bedingt ist. Jedoch treten signifikante Zählraten an O^- -Ionen auch bei RF-Anregung bei Energien von bis zu 400 eV auf - welche deutlich über den Punktdefektbildungsenergien liegen (vergleiche Abbildung 3.3). Aus Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Position der Probe unter dem Target ist erkennbar, dass diese mit der Position variabel ist [155, 191, 196, 197]. Bikowski *et al.* führten hierzu jüngst detaillierte Untersuchungen für RF- und DC-Magnetron-kathodenzerstäubte ZnO:Al-Schichten durch [196]: Es zeigt sich, dass neben der Position unterhalb des Targets auch der Alterungszustand des Targets entscheidend ist (siehe Abbildung 5.4). Für ein neues, planares Target ist die elektrische Leitfähigkeit direkt unterhalb des Magnetings am geringsten. Dies wird mit einem erhöhten Sauerstoffionenbeschuss begründet. Für erodierte Targets hingegen nimmt die Leitfähigkeit direkt unter der Targetmitte ab, da dort, bedingt durch die Wölbung des Targets, der Sauerstoffionenbeschuss

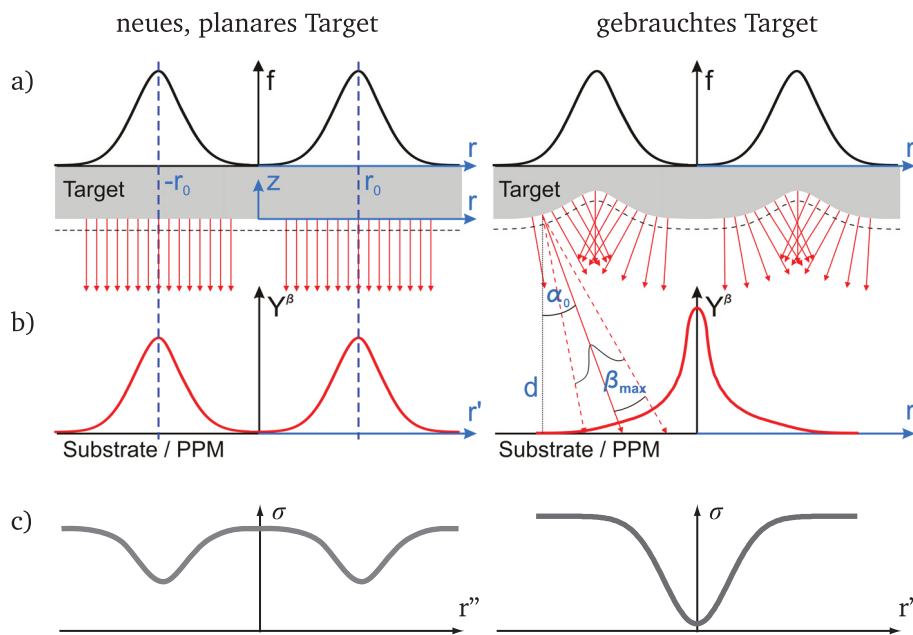


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Ionenflusses an der Targetoberfläche f (a) und an der Substratoberfläche Y^β (b)) für ein neues, planares Target und ein gebrauchtes Target mit Erosionsgraben. (Reprinted with permission from [196]. Copyright 2013, AIP Publishing LLC.) In c) ist skizziert, wie die Leitfähigkeit σ mit der Position korreliert.

maximal ist. Der Effekt ist für DC-Anregung aufgrund der höheren Sauerstoffionenenergien wesentlich ausgeprägter als für RF-Anregung. Zudem konnten die Autoren auch ortsabhängige strukturelle Änderungen zum Beispiel des Gitterparameters und der Kristallitgröße feststellen.

5.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit charakterisierten Schichten wurden mittels RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Die Herstellung der meisten Schichten erfolgte dabei im Darmstädter Integrierten SYstem für MAterialforschung (DAISY-MAT)⁴, ein über Schleusen- und Probentransfersysteme verbundenes Ultrahochvakuum-(UHV)-System. Eine Skizze des DAISY-MAT ist in Abbildung 5.5 dargestellt; im gleichen System konnte auch die photoelektronenspektroskopische Analyse der Oberflächen *in-situ* durchgeführt werden. Durch die UHV-Anbindung können hier saubere Ober- und Grenzflächen (ohne Verunreinigung durch Adsorbate) vermessen werden.

Die zum Einsatz kommenden Materialien waren undotiertes In_2O_3 , Sn-dotiertes In_2O_3 und Zr-dotiertes In_2O_3 mit jeweils verschiedenen Dotierkonzentrationen. Die Zusammensetzungen der verwendeten keramischen Targets sind in Tabelle 5.1 unter Angabe des Herstellers und der Reinheit aufgelistet. Um das Lesen dieser Arbeit zu vereinfachen, werden Abkürzungen für die verwendeten Materialien eingeführt. ITO steht für Sn-dotiertes Indiumoxid und ZIO für Zr-dotiertes Indiumoxid. Jeweils tiefgestellt ist die Zugabe des Dotieroxids in Gewichtsprozent.

⁴ Zu Beginn der Arbeit war das DAISY-MAT noch anders strukturiert, so dass zusätzlich ein paar Schichten an einer alleinstehenden Kammer hergestellt wurden. Dies betraf jedoch deutlich weniger als 10 % aller Proben.

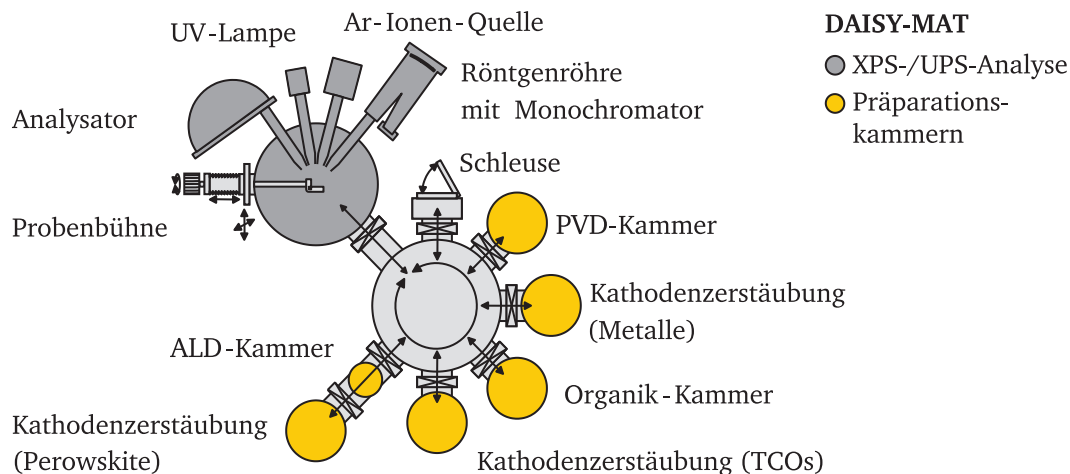


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Darmstädter Integrierten SYstem für MATERIALforschung (DAISY-MAT). Die Depositionskammern und das Photoelektronenspektrometer (Physical Electronics PHI 5700) sind über ein UHV-Transfersystem verbunden.

Tabelle 5.1: In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen für die Targets, Zusammensetzung der Targets, Lieferant und Reinheit. Die ersten sechs In_2O_3 -Schichten wurden von einem In_2O_3 -Target des Herstellers Lesker mit geringerer Reinheit (99,99%) abgeschiedenen (*). Für ITO_{10} kamen insgesamt vier Targets der Hersteller Lesker und Mateck (+) zum Einsatz.

Abkürzung	Zusammensetzung [Gew.-%]		Lieferant	Reinheit [%]
In_2O_3	100 In_2O_3	–	Mateck*	99,999*
$\text{ITO}_{0,5}$	99,5 In_2O_3	0,5 SnO_2	Mateck	99,99
ITO_2	98 In_2O_3	2 SnO_2	Mateck	99,99
ITO_{10}	90 In_2O_3	10 SnO_2	Mateck/Lesker ⁺	99,99
ZIO_1	99 In_2O_3	1 ZrO_2	Evochem	99,99
ZIO_2	98 In_2O_3	2 ZrO_2	Evochem	99,99

Zunächst wird die Probenpräparation von In_2O_3 , ITO und ZIO vorgestellt. Die Deposition der H-dotierten Schichten unterscheidet sich davon wesentlich und wird deshalb anschließend separat beschrieben. Als Substratmaterial kam hauptsächlich Quarzglas zum Einsatz, in gekennzeichneten Ausnahmefällen auch MgO-Einkristalle. Alle Substrate wurden von der Firma Crystec bezogen; die Abmaße sind $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Vor dem Einschleusen in das DAISY-MAT wurden die Substrate gereinigt. Dies umfasste 15 Minuten Reinigung in Aceton im Ultraschallbad. Anschließend wurden die Substrate nacheinander zügig mit Isopropanol, Ethanol und Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Mithilfe einer Maske wurden die Substrate auf einem Probenträger montiert; meist wurde nur ein Substrat zeitgleich beschichtet, in einigen Fällen vier. Die Aussparung der Maske begrenzte die Schichtabscheidung auf eine Fläche von etwa $9 \times 9 \text{ mm}^2$.

Deposition der In_2O_3 -, ITO- und ZIO-Schichten

Als Standarddepositionsparameter wurden die in den Vorgängerarbeiten ermittelten und bewährten Parameter verwendet [19, 96].

Leistung	25 W.
Abstand	6,9 cm (zwischen Target und Substrat).
Gasdurchfluss	6,6 sccm.
Gesamtdruck	0,5 Pa.
Substrattemperatur	400 °C.
Prozessgas	100 % Ar (reduzierende Bedingungen) <i>oder</i> 10 % O_2 /90 % Ar (oxidierende Bedingungen)

Die in dieser Arbeit variierten Parameter sind die Substrattemperatur und die Prozessgaszusammensetzung. Für die Abscheidung wurden Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 600 °C gewählt. Bei den Standardbedingungen für die Prozessgaszusammensetzung wird unter reduzierenden Bedingungen (keine Zugabe von Sauerstoff) und oxidierenden Bedingungen (10 % Sauerstoff im Prozessgas) unterschieden. Um den Einfluss der Sauerstoffzugabe genauer zu untersuchen, wurden des Weiteren auch Schichten mit geringeren Sauerstoffanteilen (0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % und 8 %) abgeschieden. Ziel war es, Schichten von 300 nm bis 400 nm Dicke herzustellen. Die hierfür benötigte Abscheidendauer richtete sich nach der Prozessgaszusammensetzung. Durch Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas oxidiert die Targetoberfläche, was eine Reduzierung der Abscheiderate bewirkt. Die Abscheideraten betrugen etwa 11 nm/min für die reduzierende und 5 nm/min für die oxidierende Prozessgaszusammensetzung.

Vor Beginn der Abscheidung ist eine Konditionierung des Targets notwendig, da aufgrund der unterschiedlichen Massen der Targetatome zunächst die atomaren Zerstäubungsraten bis zur Einstellung eines Gleichgewichts unterschiedlich sind. Die Dauer der Konditionierung betrug mindestens eine Stunde. Nach der Abscheidung wurden die Proben kontrolliert mit 10 K/min in der Prozessgasatmosphäre abgekühlt.

Deposition der H-dotierten In_2O_3 -Schichten

Die In_2O_3 :H-Schichten wurden von Wardenga [198] nach einem Rezept von Koida *et al.* [78] bei Raumtemperatur unter Zugabe von Wasser in das Prozessgas abgeschieden und anschließend im Vakuum ausgeheizt. Hierfür wurde ein gereinigtes Wasser enthaltender Glasschenkel über ein Nadelventil an die Kammer angeschlossen. Vor Beginn der Targetkonditionierung wurde ein Wasserdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen 10^{-4} und 10^{-2} Pa eingestellt. Ein exaktes und vor allem stabiles Einstellen des Wasserdrucks war jedoch nicht möglich, weshalb er nach der Abscheidung erneut abgelesen wurde. Für die Auswertung wird der gemittelte Wasserdruck verwendet, die Fehler betragen bis zu eine Viertel Größenordnung. Der Gesamtdruck betrug 0,5 Pa bei einem Gesamtfluss von 10 sccm Argon. Da die Abscheidung bei Raumtemperatur stattfinden sollte, wurde der Abstand

zwischen Target und Substrat von 6,9 cm auf 10 cm erhöht, um eine Erwärmung des Substrats zu vermeiden; die Abscheidezeit wurde entsprechend angepasst. Im Anschluss an die Abscheidung wurde von vier Schichten, die simultan auf einem Probenträger abgeschieden wurden, je eine bei 200 °C, 300 °C bzw. 400 °C im Vakuum über eine Dauer von zwei Stunden ausgeheizt. Die vierte Probe wurde nicht nachbehandelt. Nach demselben Rezept wurden H-dotierte ITO₁₀-Schichten hergestellt.

5.2.1 Weitere Schichtcharakterisierung

Nach der Abscheidung wurden von den meisten Schichten *in-situ* photoelektronenspektroskopische Messungen angefertigt. Diese stellten zum einen eine routinemäßige Qualitätskontrolle dar, um die Probe zum Beispiel auf Verunreinigungen zu prüfen. Zum anderen fließen sie in die Statistik der seit mehreren Jahren sich füllenden Datenbank zu Bindungsenergien und Oberflächenpotentialen von In₂O₃ und ITO ein (siehe hierzu [199, 200]). Abgesehen von Untersuchungen der Zusammensetzung der Oberfläche spielt die Photoelektronenspektroskopie im weiteren Verlauf dieser Arbeit jedoch eine untergeordnete Rolle.

Die Schichtdicken aller Proben wurden durch Profilometriemessungen bestimmt. Pro Probe wurden acht Messungen, zwei pro Kante, angefertigt und daraus ein Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet.

Zur strukturellen Analyse wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt: Standard- θ -2 θ -Messungen, um Informationen über die parallel zur Oberfläche vorliegenden Orientierungen zu gewinnen, und ω -2 θ -Messungen (streifender Einfall mit $\omega = 2^\circ$) zur ergänzenden Überprüfung auf Vorlage einer Vorzugsorientierung.

Die Gerätedetails sind hier aufgelistet:

Photoelektronenspektroskopie	Physical Electronics PHI 5700, XPS ⁵ -Messungen erfolgten mit Al K α -Strahlung (1486,6 eV) und UPS ⁶ -Messungen mit He I-Strahlung (21,22 eV).
Profilometrie	Bruker DektakXT
Röntgenbeugung	Rigaku SmartLab Röntgendiffraktometer, Messungen erfolgten in Parallelstrahlgeometrie mit Cu K α -Strahlung. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgte auf der Primärseite mit einem Ge(220)-Monochromator, auf der Sekundärseite wurde zum Kollimieren des Strahls eine 5 mm-Soller-Blende verwendet.

⁵ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁶ Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy



6 Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen

Um den Sauerstoffaustausch zu untersuchen, werden Messaufbauten benötigt, mit denen die Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei erhöhten Temperaturen gemessen werden kann. Eine solche Messung wird Leitfähigkeitsrelaxationsmessung genannt. Hierfür sind Miniaturöfen notwendig, in denen bei der Messung möglichst zügig unterschiedliche Sauerstoffatmosphären einstellbar sind. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Fertigstellung eines weltweit einzigartigen im Magnetfeld betreibbaren Ofens dar, in welchem Hall-Effekt-Messungen bei Temperaturen bis 600 °C und Drücken von 10^{-8} mbar bis Atmosphärendruck durchgeführt werden können. Bei sauerstoffpartialdruckabhängigen Untersuchungen bringt die Hall-Effekt-Messung gegenüber einer reinen Leitfähigkeitsmessung den Vorteil mit sich, dass direkt die Ladungsträgerkonzentration bestimmt wird. Damit wird der sich durch die Annahme einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit einschleichende Fehler eliminiert. Außerdem kann der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Ladungsträgerbeweglichkeit untersucht werden.

Bereits in der vorausgehenden Doktorarbeit von Wachau wurde mit der Konzeption der Messaufbauten für Leitfähigkeits- und Hall-Relaxationsexperimente in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur begonnen [19]. Somit waren die Messtechnik und das Messprogramm zu Beginn dieser Arbeit weitestgehend vorhanden. Die Öfen und Probenhalter mussten jedoch noch konzipiert und gebaut werden. Durch die gestellten Anforderungen, Messungen bei hohen Temperaturen (bis 600 °C), im Vakuum und im Magnetfeld durchführen zu können, gestaltete sich die Konstruktion nicht trivial. Im Anschluss an den erfolgreichen Bau und Testmessungen wurden die Messkapazitäten durch die Installation weiterer Messplätze erweitert. Grund hierfür waren Engpässe, bedingt durch die Dauer der einzelnen Messungen von drei bis zehn Wochen.

In diesem Kapitel werden die aktuellen Messmöglichkeiten vorgestellt und der finale Aufbau von Öfen und Probenhaltern gezeigt. Vorher werden jedoch zunächst die theoretischen Grundlagen zum Hall-Effekt erläutert sowie die verwendete Proben- und Messgeometrie vorgestellt.

6.1 Grundlagen zu Hall-Effekt-Messungen

Bei Anlegen eines magnetischen Feldes senkrecht zur Flussrichtung eines elektrischen Stroms bildet sich ein elektrisches Feld senkrecht zu diesen beiden aus. Seit der Entdeckung des nach seinem Entdecker Edwin Hall benannten Hall-Effekts im Jahr 1879 [201] haben sich Hall-Effekt-Messungen zu einer wichtigen Charakterisierungsmethode für Halbleiter entwickelt. Mittels Hall-Effekt-Messungen lässt sich nicht nur der für die Leitung dominante Ladungsträgertyp bestimmen (Elektronen oder Löcher), sondern auch dessen Konzentration ableiten, und durch eine zusätzliche Leitfähigkeitsmessung kann die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet werden.

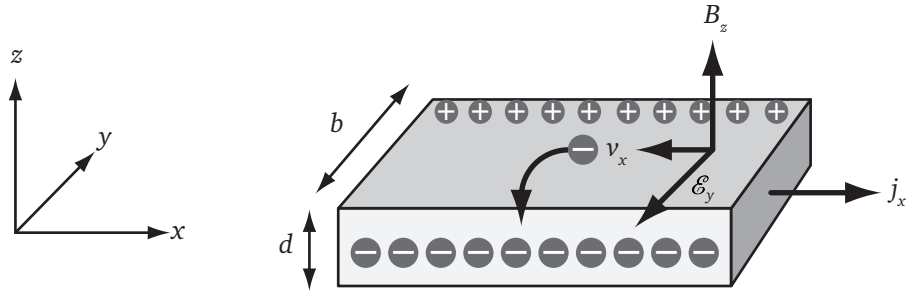


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Hall-Effekts für n-Halbleiter.

6.1.1 Der Hall-Effekt

Die hier beschriebenen Grundlagen sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, den Büchern von Hamaguchi [132], Li [133] und Schroder [202] entnommen.

Wirkt senkrecht auf einen in x -Richtung fließenden Strom mit der Stromdichte j_x ein Magnetfeld B_z , so werden die sich mit der Driftgeschwindigkeit $v_{d,x}$ bewegendes Ladungsträger aufgrund der Lorentz-Kraft in y -Richtung abgelenkt. Dies ist anhand eines n-Halbleiters in Abbildung 6.1 dargestellt. Durch die Trennung der Ladungsträger bildet sich ein elektrisches Feld \mathcal{E}_y aus, welches eine elektrische Kraft auf die Ladungsträger in die entgegengesetzte Richtung ausübt. Es stellt sich ein Kräftegleichgewicht zwischen elektrischer Kraft und Lorentz-Kraft ein, und es gilt:

$$\vec{F} = q \vec{\mathcal{E}} + q (\vec{v} \times \vec{B}) = q \mathcal{E}_y + q v_{d,x} B_z = 0 \quad (6.1)$$

Hierbei steht F allgemein für die Kraft und q für die Ladung. \mathcal{E}_y zeigt in die negative y -Richtung und ist somit kleiner null. Wird die Gleichung für die Stromdichte für Elektronen $j_x = -en v_x$ mit der Ladungsträgerkonzentration n eingesetzt, ergibt sich:

$$\mathcal{E}_y = v_{d,x} B_z = -\frac{B_z j_x}{ne} = R_H B_z j_x \quad (6.2)$$

Aus der Hall-Konstante R_H lässt sich somit direkt die Ladungsträgerkonzentration n berechnen:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (6.3)$$

Über die Probendimensionen Dicke d (z -Richtung) und Breite b (y -Richtung) ergibt sich für die Hall-Spannung $U_H = b \mathcal{E}_y$ mit der Stromdichte $j_x = I_x / (db)$:

$$U_H = \frac{R_H B_z I_x}{d} = -\frac{B_z I_x}{ne d} \quad (6.4)$$

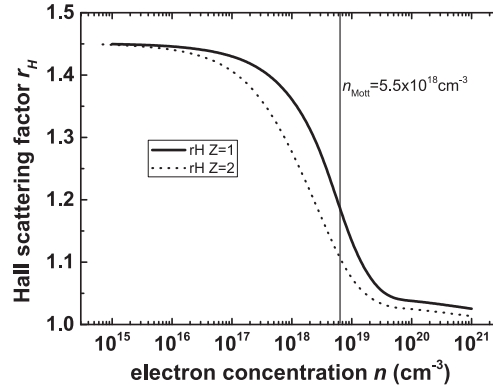


Abbildung 6.2: Von Preissler *et al.* modellierter Hall-Streufaktor für In_2O_3 in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration für Raumtemperatur für die Ladungszahlen Z von 1 und 2. (Reprinted figure with permission from [29], Copyright 2013 by the American Physical Society.)

Wird zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit σ gemessen, so kann mit dem Zusammenhang $\sigma = en\mu$ die Ladungsträgerbeweglichkeit μ berechnet werden.

Für die Betrachtung des realen Festkörpers muss die bisherige Herleitung der Hall-Konstanten R_H noch um den Hall-Streufaktor r_H ergänzt werden (siehe Gleichung 6.5). Durch diesen wird unter anderem berücksichtigt, dass die Relaxationszeit τ vom Streumechanismus abhängt, dass die Streuung der Elektronen durch deren Energie beeinträchtigt ist und dass die Form der Bänder (über die effektive Masse) Einfluss nimmt.

$$R_H = -\frac{r_H}{ne} \quad (6.5)$$

Hieraus ergibt sich die Unterscheidung zwischen Hall-Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H und der eigentlichen Driftbeweglichkeit μ_d der Ladungsträger. Entsprechendes gilt auch für die Hall-Ladungsträgerkonzentration n_H :

$$\mu_H = r_H \mu_d \quad (6.6a)$$

$$n_H = \frac{n}{r_H} \quad (6.6b)$$

Der Hall-Streufaktor r_H variiert in der Regel zwischen 1 und 2 – für In_2O_3 wurde er von Preissler *et al.* für Raumtemperatur modelliert (siehe Abbildung 6.2) [29]. Insbesondere für niedrige Ladungsträgerkonzentrationen gibt es deutliche Abweichungen von 1. Die in Kapitel 10 simulierten Ladungsträgerkonzentrationen werden aus diesem Grund mit dem Hall-Streufaktor vor dem Vergleich mit gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen n_H korrigiert.

In der Literatur wird oft eine Unterscheidung von μ , μ_d und μ_H vernachlässigt und die drei Begriffe werden synonym verwendet. In dieser Arbeit handelt es sich bei den gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten immer um Hall-Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_H .

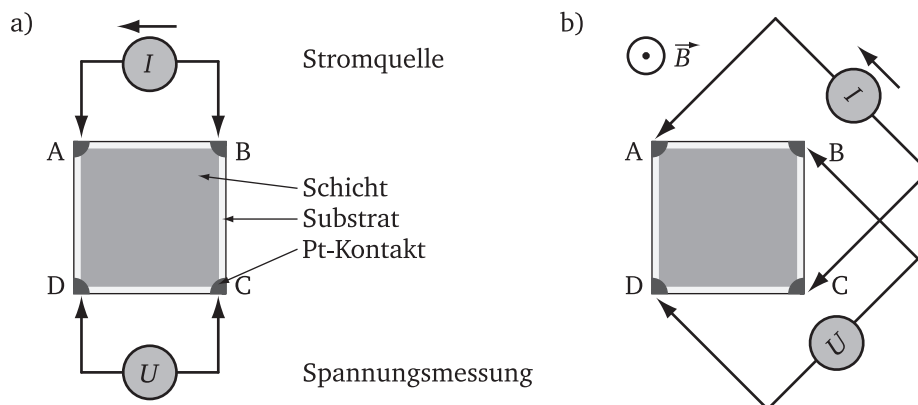


Abbildung 6.3: Van der Pauw-Messgeometrie für die hier verwendeten Proben: a) Leitfähigkeitsmessung – die dargestellte Verschaltung zeigt beispielsweise die Messung von $R_{AB,DC}$ an, b) Messung der Hall-Spannung (hier $U_H = U_{BD}$).

6.1.2 Die Van der Pauw-Messmethode

Van der Pauw entwickelte 1958 eine Methode zur Messung des spezifischen Widerstands und des Hall-Effekts an planparallelen, dünnen Proben [203]. Gegenüber sonst üblichen Hall-Messgeometrien, wie zum Beispiel dem Hall-Bar, hat diese eine wesentliche unkompliziertere Probengeometrie und damit -vorbereitung zur Folge. Für die van der Pauw-Methode kann die Probe eine beliebige Form haben, darf aber keine Löcher oder andere (Schichtdicken-) Inhomogenitäten aufweisen, und es müssen an den Rand der Probe ausreichend kleine Kontakte platziert werden.

In dieser Arbeit werden quadratische Substrate (1 cm^2 -Grundfläche) verwendet, auf welche die Schicht abgeschieden wird. Eine Maske begrenzt die Fläche der Abscheidung, so dass die Schicht etwas kleiner ist als die Substratgrundfläche. In die Ecken werden Kontakte aufgebracht. Um den spezifischen Widerstand ρ nach van der Pauw zu bestimmen, ist für symmetrische Proben, wie hier gegeben, eine Widerstandsmessung ausreichend. Dabei wird ein Strom I_{AB} von Kontakt A nach B eingeprägt und die zwischen den Kontakten D und C abfallende Spannung U_{DC} mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen (siehe Abbildung 6.3). Der spezifische Widerstand ρ berechnet sich wie folgt:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{U_{DC}}{I_{AB}} = \frac{\pi}{\ln 2} d R_{AB,DC} \quad (6.7)$$

Hierbei stellt d die Dicke der Probe, hier folglich die Schichtdicke, dar. Ist die Probe nicht symmetrisch, muss eine zweite Widerstandsmessung $R_{BC,AD}$, welche gegenüber der ersten um 90° gedreht ist, angefertigt werden. Eine Asymmetrie lässt sich an der Abweichung der Werte $R_{AB,DC}$ und $R_{BC,AD}$ erkennen. Für die Auswertung müssen in Folge beide Widerstände berücksichtigt und ein Korrekturfaktor muss eingeführt werden.

Die Hall-Spannung U_H der Probe kann durch überkreuztes Einprägen des Stroms und Auslesen der Spannung bei eingeschaltetem Magnetfeld bestimmt werden (vgl. Abbildung 6.3 b)).

6.1.3 Fehler und deren Minimierung

Fehlerquellen für Messungen in van der Pauw-Geometrie finden sich in der Proben- und Kontaktgeometrie, bedingt durch die Messgeräte sowie durch das Messen parasitärer Spannungen: Neben der eigentlich beabsichtigt zu messenden Spannung für die Leitfähigkeits- bzw. Hall-Messung werden zusätzliche ungewollte Spannungskomponenten mitgemessen. Hierzu gehören Offset-Spannungen an der Stromquelle und am Voltmeter sowie durch den Seebeck-Effekt bedingte Thermospannungen. Ist das magnetische Feld ungleich null, kommen dazu noch Nernst-, Ettingshausen- und Righi-Leduc-Spannung hinzu (Details hierzu finden sich bei Li [133] und Look [204]).

Durch eine geschickte Messung von verschiedenen Kontakt-Permutationen können, bis auf die Ettingshausen-Spannung, alle anderen Spannungsfehlerquellen eliminiert werden [19, 204]. Hierfür wird in dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau die Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messung nach dem ASTM-Standard [205] durchgeführt unter Beachtung der von der Firma Lakeshore [206] vorgeschlagenen Modifizierungen, wie zum Beispiel der Umkehrung des Stroms anstelle des Vertauschens der Kontakte. Für jede Leitfähigkeitsmessung werden acht Permutationen für die Berechnung der Leitfähigkeit durchgeführt (vier Kontaktkombinationen mit Vor- und Rückrichtung). Für Hall-Effekt-Messungen werden ebenfalls acht Permutationen durchgeführt (zwei Kontaktkombinationen mit Vor- und Rückrichtung sowie bei positivem und negativem Magnetfeld). Details sind in Referenz [205] sowie der Dissertation von Wachau gegeben [19].

Für eine Minimierung der Fehler durch die Kontakte sollten diese verschwindend klein sein und sich am Probenrand befinden. Auswirkungen der Kontaktform und -größe auf den Fehler der Messungen wurden von Chwang *et al.* untersucht und betragen für die hier gewählte Kontaktgröße deutlich weniger als 1 % für die Leitfähigkeitsmessung und wenige Prozent ($< 5\%$) für die Messung der Hall-Spannung [207].

Um die Probe hinsichtlich ihrer Symmetrie und Homogenität zu überprüfen, wird ein Gütefaktor angegeben, welcher einen Quotienten der gemessenen Widerstände bzw. Hall-Konstanten für entgegengesetzte Messrichtungen angibt. Der Gütefaktor sollte für eine verlässliche Messung zwischen 0,9 und 1,1 liegen [205], ansonsten ist die Einarbeitung von Korrekturfaktoren notwendig.

6.2 Messaufbauten für Relaxationsmessungen

Alle drei in diesem Abschnitt beschriebenen Aufbauten ermöglichen die elektrische Charakterisierung von oxidischen Dünnschichtproben in Abhängigkeit der Temperatur (bis 600 °C) und des Sauerstoffpartialdrucks. Eine Übersicht über die drei Messplätze und die Messmöglichkeiten ist in Tabelle 6.1 gegeben: An den beiden Leitfähigkeitsmessplätzen 1 und 2 ist die Bestimmung der

Tabelle 6.1: Übersicht über die drei Messplätze und die zugehörigen Messmöglichkeiten. Unter dem Punkt Gasversorgung sind die Inhalte der derzeit angeschlossenen Gasflaschen aufgelistet; die Steuerung der Gaszufuhr erfolgt über Massenflussregler.

Messplatz	Hall-Effekt	Leitfähigkeit 1	Leitfähigkeit 2
Probenanzahl	1	2	2
Leitfähigkeitsmessung	ja	ja	ja
Hall-Effekt-Messung	ja	nein	nein
Gasversorgung	100 % O ₂ 100 % Ar	100 % O ₂ 100 % Ar	100 % N ₂ 0,1 % O ₂ /99,9 % N ₂ 10 % O ₂ /90 % N ₂
Vakuummöglichkeit	ja	ja	nein
Elektrolysegerät	ja (optional)	nein	ja

Leitfähigkeit an jeweils zwei Proben zeitgleich möglich. Am Hall-Effekt-Messplatz kann an einer Probe neben der Leitfähigkeit zusätzlich der Hall-Effekt gemessen werden. Der Leitfähigkeitsmessplatz 2 ist von den anderen beiden Messplätzen räumlich separiert aufgestellt, weswegen an diesem Aufbau andere Messgase zur Verfügung stehen und die Möglichkeit, Messungen im Vakuum durchzuführen, nicht gegeben ist. Insgesamt stehen momentan zwei Elektrolysegeräte zur Verfügung, welche derzeit am Leitfähigkeitsaufbau 2 und am Hall-Effekt-Messplatz installiert sind.

Die Ansteuerung des Hall-Effekt-Messplatzes und der beiden Leitfähigkeitsmessplätze (1 und 2) ist großteils identisch und exemplarisch für den Hall-Effekt-Messplatz in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt. Über ein selbst geschriebenes LabVIEW¹-Programm werden sowohl die elektrischen Messgeräte als auch, im Falle des Hall-Effekt-Messplatzes, das Gaussmeter angesteuert. Sowohl die Temperaturregelung als auch die Einstellung der Gasflüsse erfolgt separat, um sicherzustellen, dass im Falle eines Messprogrammabsturzes oder Stromausfalls die Messbedingungen im Ofen erhalten bleiben bzw. sich sofort wieder einstellen. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Eurotherm PID-Regler 2416, ein Gleichstromnetzteil und ein Thermoelement, welches sich direkt am Heizelement befindet. Als Schutzmechanismus vor Überhitzung dient die Kombination aus einem Flächenthermoelement, welches an einem der beiden Ofenflansche aufgeklebt ist, und einem Eurotherm Prozessanzeiger 2132i. Der Prozessanzeiger schaltet bei Überschreitung einer festgelegten maximalen Temperatur das Netzteil der Ofenheizung ab. Die Einstellung des Gasflusses erfolgt durch zwei Massenflussregler (MFC²) bzw. drei MFC im Fall des Leitfähigkeitsmessplatzes 2 (Maximalfluss alle jeweils 10 sccm, Firma MKS Instruments). Das optional einbaubare Elektrolysegerät wird über ein vom Hersteller Zirox bereitgestelltes Programm über den Computer und die serielle Schnittstelle RS-232 geregelt. Es kann Sauerstoff in das Messgas hinein- oder aus dem Messgas herausgepumpt werden, was ein Einstellen des Sauerstoffanteils von $0,5 \cdot 10^0$ Vol.-ppm bis $20,64 \cdot 10^4$ Vol.-ppm bei Atmosphärendruck ermöglicht.

¹ Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench, graphische Programmiersprache von National Instruments

² Mass Flow Control

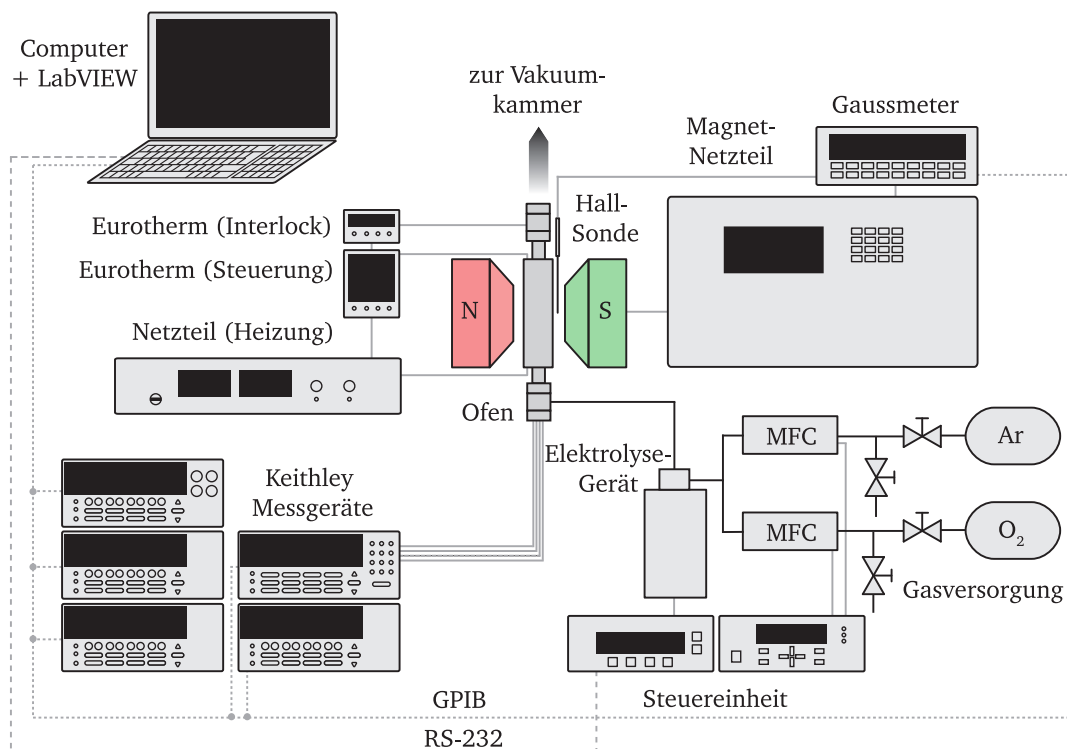


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Steuer- und Messtechnik des Hall-Effekt-Messplatzes. (Reprinted from [208] with permission from Elsevier.)

Am Hall-Effekt-Messplatz und am Leitfähigkeitsmessplatz 1 besteht die Möglichkeit, Messungen im Vakuum (10^{-8} mbar) bzw. bei niedrigen Gesamtdrücken durchzuführen. Hierfür sind die beiden Öfen an eine Vakuumkammer angeflanscht (siehe Abbildung 6.5). Durch ein Schiebeventil und ein Feindosierventil ist der Gesamtdruck in den Öfen gut einstellbar. Durch die zusätzlich eingebauten Schmetterlingsventile können die Öfen gänzlich von der Vakuumkammer abgetrennt werden, sodass die Möglichkeit besteht, in einem Ofen eine Vakuummessung durchzuführen, während im anderen eine Atmosphärendruckmessung läuft. Die Druckmessung erfolgt je nach Druckbereich über eine Kaltkathode, ein Piranielement oder ein Piezoelement und die Drücke können mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers und einer USB-Verbindung direkt vom LabVIEW-Messprogramm ausgelesen werden.

6.2.1 Messprogramm und Konfiguration der elektrischen Messgeräte

Detaillierte Angaben zu Messtechnik und -programm können in der Dissertation von Wachau nachgelesen werden [19]. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf das Wesentliche und auf die in dieser Arbeit zugefügten Ergänzungen bzw. Abänderungen. Für die beschriebenen Aufbauten kommen zwei unterschiedliche Konfigurationen elektrischer Messgeräte zum Einsatz. Die beiden Leitfähigkeitsmessplätze sind identisch ausgestattet und ermöglichen die Messung von Proben mit Widerständen bis zu $10\text{ M}\Omega$. Es werden eine Stromquelle 6220 und ein Multimeter 2700 der Firma Keithley Instruments verwendet, letzteres ist zusätzlich mit einer Matrixkarte 7709 aus-

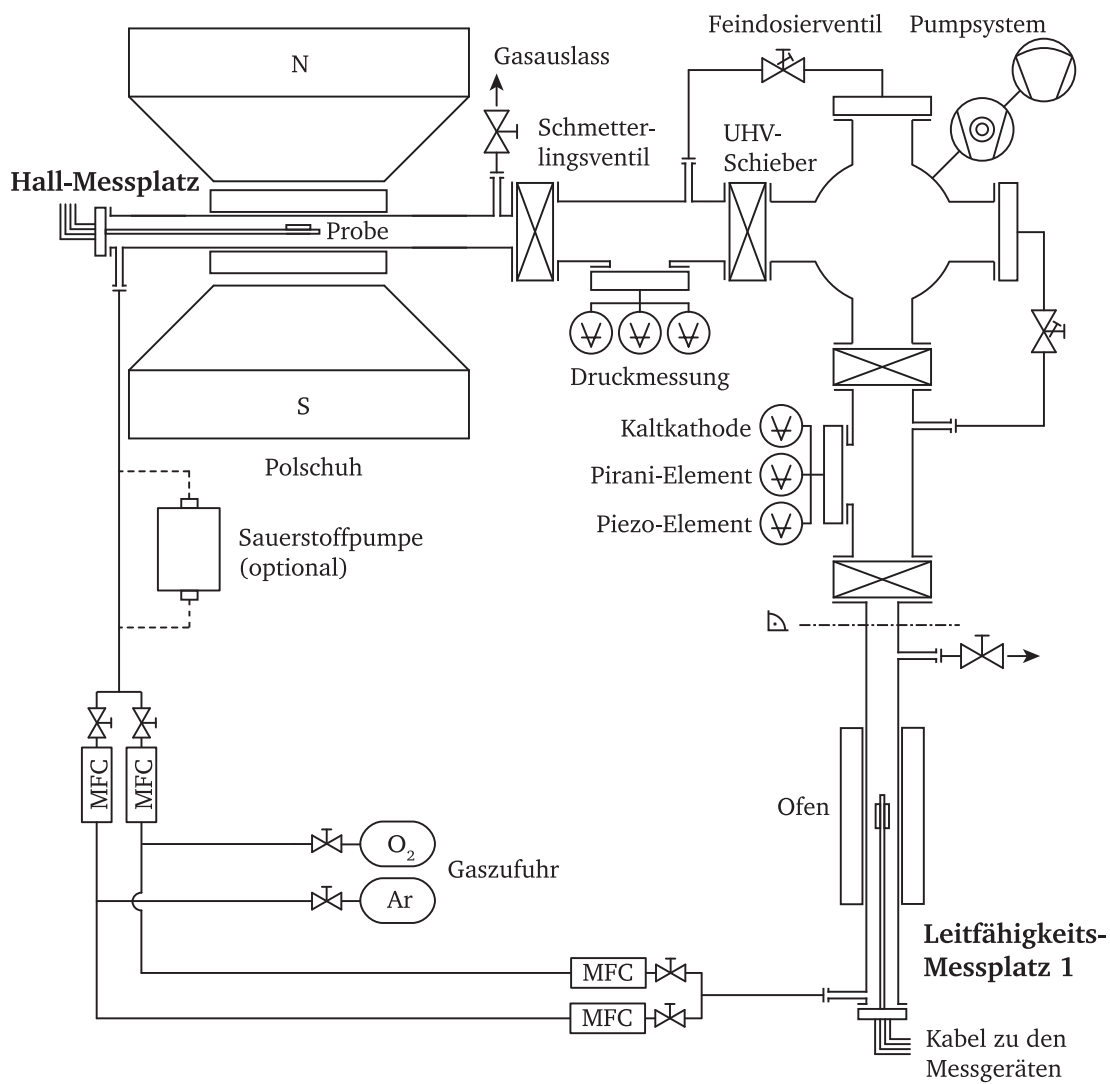


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Messplätze für Hall-Effekt und Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Gesamtdruck (nach [19]). An der strichpunktierten Linie klappt die Darstellungsebene um 90° nach vorne.

gestattet. Die Matrixkarte öffnet und schließt die Knotenpunkte zwischen den Messgeräten und den Probenkontakten, so dass alle für eine van der Pauw-Messung notwendigen Permutationen durchgeschaltet werden können (vgl. Abschnitte 6.1.2 und 6.1.3). Am Hall-Effekt-Messplatz hingegen sind auch Messungen für Probenwiderstände größer $10\text{ M}\Omega$ möglich. Um dies zu realisieren, werden zwei Elektrometer 6517B als Operationsverstärker zwischen Probe und Multimeter gesetzt; sie fungieren als Spannungsfolger. Des Weiteren wird eine eigenständige Schalteinheit 7001 mit einer Matrixkarte 7152 verwendet. Diese Matrixkarte ist im Vergleich zur Matrixkarte 7709 stärker isoliert und somit für die Messung höherer Widerstände geeigneter. Allerdings weist diese Karte auf Probenseite nur fünf Ausgänge auf, so dass keine zweite Probe zeitgleich gemessen werden kann.

Die in LabVIEW selbst geschriebenen Programme für die Ansteuerung der Keithley-Messgeräte und das Auslesen des Drucks ähneln sich weitgehend für die Leitfähigkeitsmessplätze und den Hall-Effekt-Messplatz. Im Falle des Letzteren wird zusätzlich noch der Elektromagnet über das Gaussmeter angesteuert. Die Kommunikation erfolgt über GPIB-Schnittstellen an allen Messgeräten. Im Messprogramm der Leitfähigkeitsmessplätze werden die beiden im Ofen befindlichen Proben abwechselnd gemessen. Beim Hall-Effekt-Messplatz kann im Programm gewählt werden, ob zusätzlich zur Leitfähigkeits- auch eine Hall-Effekt-Messung durchgeführt werden soll. Grundsätzlich werden in allen Programmen vom Experimentator die Schichtdicke der Probe sowie deren Messunsicherheit und der Messstrom angegeben. Hieraus und aus den gemessenen Spannungen wird die Leitfähigkeit und deren Fehler direkt in LabVIEW berechnet. Die Fehlerrechnung wurde in dieser Arbeit ergänzt. Für die Leitfähigkeitsmessung fließen die Unsicherheiten der Schichtdicke, des Messstroms und der gemessenen Spannungen ein. Es wird sowohl der daraus resultierende Gesamtfehler aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung angezeigt als auch die durch die jeweiligen Komponenten entstehenden Einzelfehler. Für die Hall-Effekt-Messung wird zudem der Fehler der Magnetfeldstärke berücksichtigt, welcher zum Beispiel durch ein Verkippen der Probe relativ zum Magnetfeld resultiert. Es werden Ladungsträgerkonzentration, -beweglichkeit und die zugehörigen Fehler direkt berechnet.

6.2.2 Design von Ofen und Probenhalter

Die Anforderung an Ofen und Probenhalter für die beschriebenen Relaxationsmessungen sind vielseitig. Generell werden Materialien benötigt, die im verwendeten Temperaturbereich sowohl in reduzierender als auch in oxidativer Gasatmosphäre stabil sind. Für den Hall-Messplatz ist zudem gefordert, dass alle verwendeten Materialien eine magnetische Suszeptibilität von null aufweisen, um sowohl mechanische Kräfte auf den Ofen als auch remanente Felder, die die Messungen beeinflussen, zu vermeiden. Des Weiteren muss der Ofen zwischen die Polschuhe des Magneten passen und das Volumen soll minimal sein, um einen schnellen Wechsel der Atmosphäre zu ermöglichen. Der ganze Aufbau, inklusive Probenhalterdurchführung und Ofen, soll zudem vakuumdicht sein. Im Folgenden wird die finale Version für Ofen und Probenhalter vorgestellt. Die ersten vorläufigen Pläne hierfür wurden in der Endphase der Dissertation von Wachau konzipiert [19]. Umsetzung und notwendige Modifikationen erfolgten in dieser Arbeit.

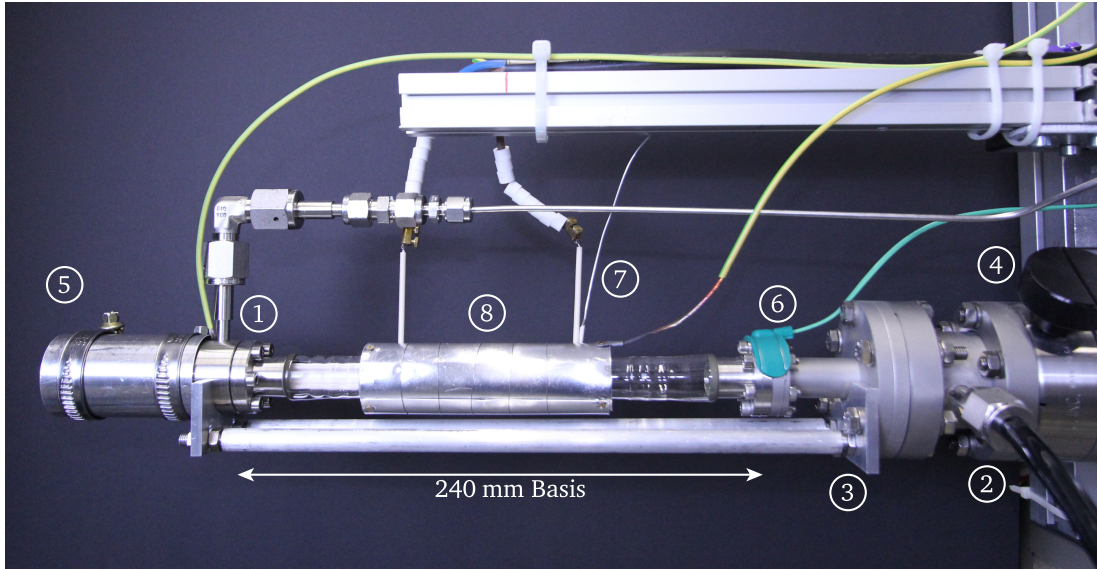


Abbildung 6.6: Fotografie des Hall-Ofens. Markierungen: 1 Gaseinlass, 2 Gasauslass, 3 Führungsschiene zur Stabilisierung, 4 Schmetterlingsventil, 5 Probenhalter mit Abschirmung, 6 Interlock Thermoelement, 7 Mantelthermoelement für Steuerung, 8 Verschalung des Heizelementes.

Ofen

Der hier beschriebene Ofen-Typ wird in allen drei Messaufbauten verwendet und ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Als Basis wurde für den Bau des Ofens ein Quarzglas-Stahl-Adapter (Sonderfertigung) der Firma LewVac verbaut. Hierbei handelt es sich um ein Quarzglasrohr mit DN 16 CF-Flanschen aus Edelstahl an beiden Enden. Die Länge des Quarzglasrohres ist 120 mm bei einem Innendurchmesser von 14,3 mm. Mit den graduellen Übergängen zwischen Quarzglas und Stahl und den Flanschen ergibt sich eine Gesamtlänge von 240 mm für das Basiselement des Ofens. Vorteil der Verwendung des Quarz-Stahl-Adapters gegenüber geklebten Ofenvarianten ist, dass die Vakuumdichtigkeit garantiert ist. Gaseinlass und -auslass der Öfen bestehen aus VCR Swagelok-Anschlüssen und wurden in Distanzflansche eingeschweißt und mit den beiden Endflanschen der Basis verschraubt.

Als Heizelement der Öfen wurde eine Widerstandsheizung selbst gebaut und außen um das Quarzglasrohr herumgelegt. Durch die Außenanbringung wird eine Kontamination der Proben durch eine gegebenenfalls auftretende Degradation des Heizelements unterbunden. Der gewählte Heizdraht besteht aus einer 80/20 Ni-Cr-Legierung (Durchmesser 0,508 mm, Firma Alloy Wire). Der Draht wird zur elektrischen Isolation durch dünne Keramikröhrchen durchgeführt und bifilar längs des Rohres verlegt. Bifilar bedeutet, dass der Draht in Schlaufen gelegt wird, so dass die entstehenden Magnetfelder sich nahezu aufheben (siehe Abbildung 6.7). Insgesamt ist der Heizbereich 75 mm lang und wird durch 44 Wicklungen realisiert. Die Temperaturkontrolle des Ofens erfolgt über ein Mantelthermoelement, welches direkt auf der Heizwicklung liegt. Hierfür wurde der unmagnetische Thermoelement Typ E (NiCr/CuNi) verwendet. Die thermische Isolation des Ofens erfolgte durch das Einbetten des Heizelementes in Glaswolle, auch ca. 15 mm beidseitig über den Heizbereich hinaus. Zuletzt wurde als Hitzereflektor und zur mecha-

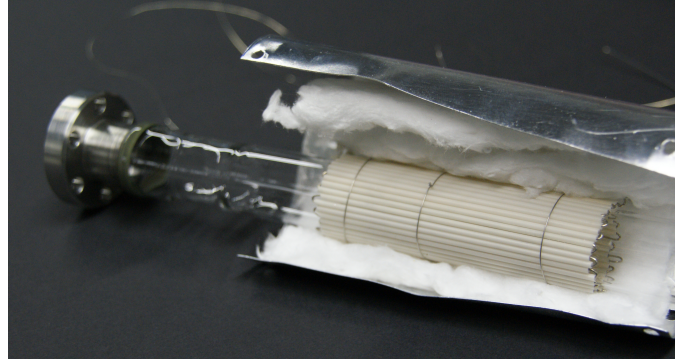


Abbildung 6.7: Fotografie des Heizelementes während der Montage.

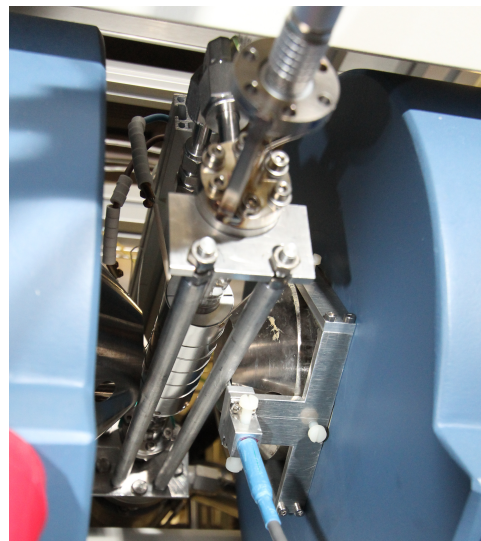
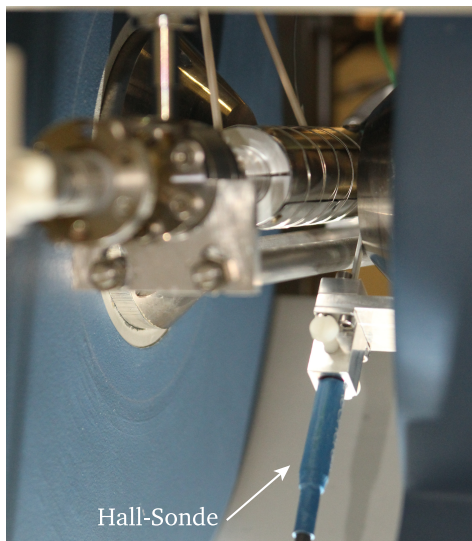


Abbildung 6.8: Fotografien der Anordnung von Ofen und Hall-Sonde zwischen den Polschuhen des Elektromagneten.

nischen Stabilisierung ein zylindrisches Aluminiumblech um die ganze Heizeinheit angebracht. Die Befestigung erfolgte über zweiteilige Aluminiumringe, die mit dem Blech verschraubt wurden. Die äußere Verschalung begrenzt den Durchmesser des kompletten Ofens auf 32 mm. Das Thermoelement sowie der Heizdraht werden durch die Verschalung nach außen geführt. Da die Enden des Heizdrahtes ebenfalls heiß werden, findet direkt außerhalb der Ofenverschalung mit Hilfe einer Klemmverbindung der Übergang auf einen dickeren Draht mit wesentlich geringerem elektrischen Widerstand statt. Eine Temperaturprofilmessung der Öfen bei 400 °C zeigte, dass die Temperatur über eine Länge von 3 cm mit einer maximalen Abweichung von 10 K stabil ist. Der Probenhalter wurde so ausgearbeitet, dass sich die Probe in der Mitte dieser Zone befindet.

Beim Hall-Effekt-Messplatz begrenzt die Breite des Ofens das maximal einstellbare Magnetfeld. Auf Probenhöhe muss zudem zwischen Ofenaußenwand und Polschuh noch die Hall-Sonde für die Ansteuerung des Magneten installiert werden. Da diese eine Betriebstemperatur von 70 °C nicht überschreiten darf, kann sie nicht direkt an der Außenwand des Ofens aufliegen. Diese erreicht bei einer Betriebstemperatur von 600 °C eine Temperatur von ca. 120 °C. In Abbildung 6.8 ist die Anordnung fotografisch festgehalten. Wenn alle Abstände optimiert sind, kann letztendlich eine magnetische Flussdichte von 1,1 Tesla bei einem Polschuhabstand von 45 mm realisiert

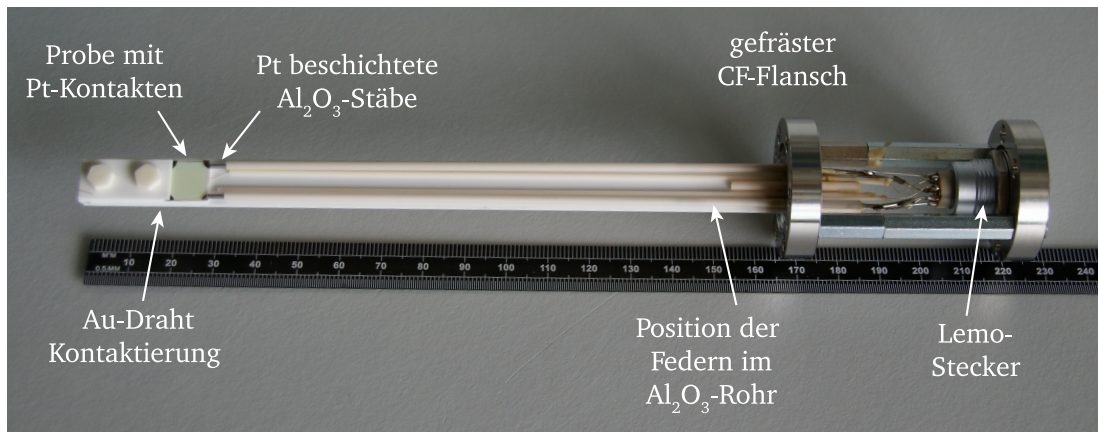


Abbildung 6.9: Fotografie eines Probenhalters.

werden. Es zeigte sich jedoch, dass das Ofenmaterial das Magnetfeld leicht abschirmt, so dass das Magnetfeld im Ofen an der Probe etwa 920 mT entspricht (92 % des außerhalb des Ofens gemessenen Magnetfelds). Die gemessenen Hall-Größen wurden entsprechend korrigiert.

Eine weitere Herausforderung bei der Konstruktion der Öfen war die mechanische Stabilisierung. Für den Leitfähigkeitsmessplatz 2 konnten einfach zwei Auflageschalen für die beiden Flansche konstruiert werden, in denen der Ofen lose aufliegt. Somit können durch thermische Ausdehnung keine mechanischen Spannungen eingebracht werden, da der Ofen frei beweglich ist. Die anderen beiden Öfen (Leitfähigkeit 1 und Hall-Effekt-Messplatz) sind jeweils auf einer Seite fest an der Vakuumkammer angeflanscht. Um das Auftreten mechanischer Kräfte senkrecht zur Ofenlängsachse beim Leitfähigkeitsmessplatz 1 zu umgehen, wurde der Ofen vertikal gelagert. Dies wird durch einen 90°-Bogen realisiert. Im Fall des Hall-Effekt-Ofens war diese Konstruktion nicht möglich: Der Ofen muss horizontal gelagert sein, damit der auf Rollen befindliche Elektromagnet so positioniert werden kann, dass die Probe sich genau zwischen den Polschuhmitten befindet. Aus diesem Grund wurde eine Stütze konstruiert, die am Reduzierflansch befestigt ist und das Ende des Ofens abstützt (am Gaseinlass, vergleiche Abbildung 6.6).

Probenhalter

Der Probenhalter musste neben den materialspezifischen Anforderungen auch noch die Bedingung erfüllen, zwei Proben in der van der Pauw Geometrie gleichzeitig messen zu können. Aus Platzgründen wurde deshalb eine seitliche Kontaktierungsmethode entwickelt. Zudem müssen insgesamt acht Messkontakte aus dem Ofen herausgeführt werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde ein speziell gefräster DN 16 CF-Blindflansch entworfen und angefertigt, der sowohl als Vakuumdurchführung als auch als Halter für die Proben fungiert (siehe Abbildung 6.9). Die Halter sind für die in dieser Arbeit verwendete Substratgröße von 10 mm Seitenlänge und 0,5 mm Dicke optimiert. Um die seitliche Kontaktierung zu ermöglichen, reichen die Platinkontakte der Probe bis auf die Kanten der Substrate. Für diese Beschichtung steht eine Maske zur Verfügung, die die Ecken der Probe frei lässt.

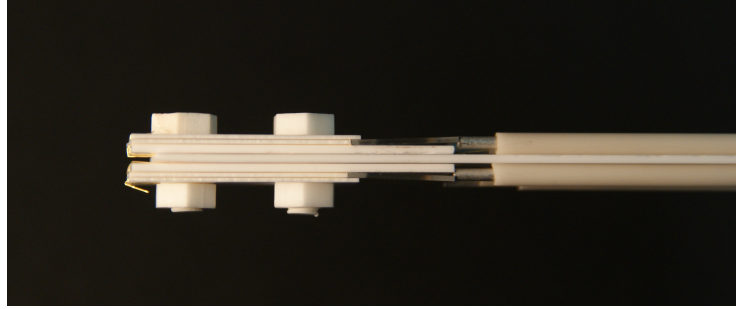


Abbildung 6.10: Seitenaufnahme des Probenhalters.

Als Material für die sich im Ofen befindlichen Teile wurde Aluminiumoxid gewählt, da dieses chemisch extrem stabil und zudem gut in verschiedenen Formen erhältlich ist. Ein Al₂O₃-Band (Rubalit, Firma Ceramtec) wurde auf den Flansch mittig als stabilisierendes Element in eine gefräste Vertiefung eingeklebt. Die Proben liegen mit der Substratseite zueinander gewandt oberhalb und unterhalb dieses Bands (vgl. Fotografie in Abbildung 6.10). Die Einspannung und Kontaktierung der Proben erfolgen in einem: Die beiden der Flanschseite zugewandten Kontakte werden über mit Platin beschichtete Al₂O₃-Stäbe kontaktiert. In dem die Stäbe führenden Al₂O₃-Rohr befinden sich Federn (Firma Febrotec), die den Kontaktstab an die Probe pressen. Die Federn befinden sich im kalten Außenbereich, so dass ihre Materialzusammensetzung unkritisch ist. Zudem wird die Probe durch die Federn gegen einen Stapel aus Al₂O₃-Plättchen gepresst. Das oberste der Plättchen steht ca. 1 mm über die Probe hinaus, so dass ein Herausfallen der Probe verhindert wird. Der 100 µm dicke Golddraht (Firma Chempur) für die Kontaktierung der beiden außenliegenden Probenkontakte wird durch Al₂O₃-Röhrchen bis kurz vor die Probe geführt, unter der Probe unter einem Al₂O₃-Plättchen durchgeführt und dann in Schlaufen zu den Kontakten geführt. Die beiden Al₂O₃-Schrauben (Firma Tectra) stabilisieren den Plättchenstapel und sichern die Positionierung des Drahtes. Alle Al₂O₃-Teile wurden mit einem UHV-tauglichen, elektrisch isolierenden und bis 250 °C stabilen Epoxydkleber (LewVac, Kleber A-H77) in den Blindflansch eingeklebt und die Ausgänge der Röhrchen wurden damit abgedichtet.

Der Übergang zu den Triax- bzw. BNC-Hülsen, welche mit der Matrixkarte verbunden sind, wurde über einen achtpoligen Lemo-Stecker mechanisch stabilisiert. Die Kontakte wurden auf die Innenleiter gelegt, die Außenleiter wurden geerdet.



Teil II

Ergebnisse und Diskussion



7 Einfluss der Temperatur auf die elektrischen Eigenschaften

Erste Untersuchungen zum Sauerstoffaustausch von In_2O_3 - und ITO-Dünnschichten in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung wurden von Körber [27] und Wachau [19] durchgeführt. Hierfür wurde die Relaxation der Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} untersucht. Zuerst wurden von Körber Messungen an der Northwestern University (Evanston, USA) in der Arbeitsgruppe von T. O. Mason angefertigt, da an der TU Darmstadt noch keine Messaufbauten zur Verfügung standen. Die sich anschließenden Messungen von Wachau wurden in einem von ihm eingerichteten Messplatz in einer Vakuumkammer durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser beiden Vorgängerarbeiten unterschieden sich deutlich. Die von Körber gemessenen Proben zeigten eine Abhängigkeit der Form $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ für In_2O_3 bzw. $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/8}$ für ITO, entsprechend der Erwartung für einen Sauerstoffvakanzmechanismus bzw. einer Defektassoziatbildung (siehe Gleichungen 3.3a und 3.7). Wachaus Messungen wiesen hingegen deutliche Abweichungen hiervon auf. Aus seinen Experimenten resultierte eine $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/5}$ -Abhängigkeit für In_2O_3 . Für ITO wurde keine konsistente Abnahme der Leitfähigkeit mit einer Sauerstoffpartialdruckerhöhung beobachtet.

Als Ursachen für die abweichenden Ergebnisse wurden die Unterschiede in den Messbedingungen und der Probenpräparation diskutiert. Die Messbedingungen betreffend wurden verschiedene Gesamtdrücke und Messtemperaturen verwendet. Die Messungen von Körber wurden an Atmosphärendruck durchgeführt, wohingegen Wachau bei niedrigen Drücken arbeitete. Desweiteren führte Körber die Messungen bei 600 °C durch; demgegenüber lag die Messtemperatur von Wachau nur bei 400 °C. Die charakterisierten Dünnschichten differierten in den Substratmaterialien (MgO-Einkristalle bei Körber, Quarzglas bei Wachau) sowie in den verwendeten Depositionsbedingungen (Prozessgaszusammensetzung). Das Substratmaterial kann Einfluss nehmen auf die Schichtmorphologie, -textur und -spannung. Diese Eigenschaften könnten mit dem Sauerstoffaustausch korrelieren. Gleiches gilt für die Wahl der Depositionsparameter bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung.

Letztendlich konnte nicht geklärt werden, welcher dieser Gründe zu den unterschiedlichen Relaxationsverhalten führte. Es bestand jedoch der Verdacht, dass die von Wachau verwendete Temperatur von 400 °C nicht ausreichte, um die Proben zu equilibrieren. Daher wird in dieser Arbeit zunächst die Auswirkung der Temperatur beleuchtet. Zudem wird der Einfluss der Depositionsparameter analysiert. Dabei können in dieser Arbeit erstmals neben der Leitfähigkeit auch die Relaxationen der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit über Hall-Effekt-Messungen bestimmt werden. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist daher, den Einfluss dieser beiden Größen auf die Leitfähigkeit differenziert zu diskutieren.

7.1 Vorgehensweise

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, wurden in den von Körber und Wachau durchgeführten Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen deutliche Diskrepanzen gefunden. Eine denkbare Ursache hierfür ist die verwendete Messtemperatur von 400 °C bei Wachau und 600 °C bei Körber. Da Diffusionsprozesse exponentiell von der Temperatur abhängen, ist eine hinreichend hohe Temperatur notwendig für eine zügige Sauerstoffdiffusion (vergleiche auch Abschnitt 3.5 in den Grundlagen zur Diffusion). So konnten bereits andere Autoren feststellen, dass Temperaturen oberhalb von 400 °C bis 500 °C notwendig sind, um stabile und reproduzierbare Leitfähigkeitswerte zu erreichen [23–25, 59].

Zunächst wurden daher systematische temperaturabhängige Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurde bei konstanter Gaszusammensetzung an Atmosphärendruck die Messtemperatur stufenweise geändert und über Stunden bzw. Tage beobachtet, wie sich die elektrischen Eigenschaften verändern. Um zudem einen Einfluss des Materials und der Depositionsbedingungen zu analysieren, wurden entsprechend Proben mit unterschiedlichen Eigenschaften charakterisiert. Die Herstellung der Schichten erfolgte bei Standardbedingungen, siehe hierzu Abschnitt 5.2.

Insgesamt wurde der folgende **Probenparameterraum** studiert:

Dotierelemente	<ul style="list-style-type: none">• undotiertes In_2O_3• Sn-dotiertes In_2O_3 (ITO)• Zr-dotiertes In_2O_3 (ZIO)
Dotierkonzentration	Unterschiedliche Konzentration des Sn-Dotanden: <ul style="list-style-type: none">• $\text{ITO}_{0,5}$ (0,5 Gew.-% SnO_2)• ITO_2 (2 Gew.-% SnO_2)• ITO_{10} (10 Gew.-% SnO_2)
Sauerstoffanteil	Probenabscheidung mit oder ohne Zugabe von Sauerstoff im Prozessgas. Prozessgaszusammensetzung: <ul style="list-style-type: none">• 10 % O_2/90 % Ar, entspricht „oxidierenden Bedingungen“• 100 % Ar, entspricht „reduzierenden Bedingungen“

Und der folgende **Messparameterraum**:

Temperatur	Raumtemperatur, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C
Messgas	Messgaszusammensetzung: 10 % O_2 /90 % Ar oder 100 % Ar

Im folgenden Abschnitt 7.2 werden die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen vorgestellt und im Anschluss in Abschnitt 7.3 die temperaturabhängigen Hall-Effekt-Relaxationsmessungen.

7.2 Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen

Zunächst wurde eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessung parallel an einer unter oxidierenden und an einer unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen undotierten In_2O_3 -Schicht gemessen. Die Messung fand an Atmosphärendruck im Leitfähigkeitsaufbau 1 (Aufbaubeschreibung siehe Abschnitt 6.2) statt, in dem zwei Proben gleichzeitig gemessen werden können. Die Gasatmosphäre wurde hierbei konstant gehalten und mittels der Massenflussregler auf eine Zusammensetzung von 10 % Sauerstoff (Fluss: 1 sccm) und 90 % Argon (Fluss: 9 sccm) eingestellt. Das Ergebnis der Messung ist in Form des Verlaufs der Leitfähigkeit mit der Zeit – die in Tagen angegeben ist – in Abbildung 7.1 gezeigt. Für die Darstellung der Temperatur wird zur besseren Übersicht ein Temperaturbalken oberhalb des Diagramms gezeigt. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur auf 200 °C gefahren, bei 200 °C gehalten, dann auf 300 °C erhöht, wieder gehalten usw.. Die Höchsttemperatur betrug 600 °C. Im Anschluss wurden die Proben wieder schrittweise abgekühlt. Die verwendeten Aufheiz- und Abkühlrampen betragen immer 10 K/min; da nicht aktiv gekühlt wird, ist die Abkühlrate für den letzten Abkühlvorgang von 200 °C auf Raumtemperatur geringer (und nicht konstant). Im Temperaturbalkendiagramm sind die angesteuerten Soll-Temperaturen der Eurothermsteuerung angegeben, die Ist-Temperatur an der Probe kann bei hohen Temperaturen um bis zu 20 °C abweichen.

Zu Beginn der Messung weist die unter reduzierenden Bedingungen (keine Sauerstoffzugabe im Prozessgas) abgeschiedene Schicht eine Leitfähigkeit von über 1000 S/cm auf, die Leitfähigkeit der unter oxidierenden Bedingungen (10 % Sauerstoff im Prozessgas) abgeschiedenen Schicht ist um drei Größenordnungen geringer. Im Folgenden werden die Schichten als „reduzierte Schicht“ und „oxidierte Schicht“ bezeichnet. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C führt zu einer sprunghaften, geringen Abnahme der Leitfähigkeit der reduzierten Schicht und nimmt dann in den folgenden Tagen nur minimal ab. Die oxidierte Schicht zeigt hingegen eine langsame Abnahme der Leitfähigkeit um fast eine Größenordnung. Eine Erhöhung der Temperatur auf 300 °C führt bei der reduzierten Schicht wieder zu einer sprunghaften Abnahme der Leitfähigkeit. In den folgenden Tagen fällt sie weiter um über eine Größenordnung ab – vermutlich nimmt die Probe Sauerstoff auf und die Ladungsträgerkonzentration verringert sich. Ein Gleichgewicht wird jedoch auch nach mehreren Tagen nicht erreicht. Die oxidierte Schicht zeigt hingegen mit der Temperaturerhöhung von 200 °C auf 300 °C zunächst einen kleinen sprunghaften Anstieg, welchem eine starke, relativ zügig erfolgende Abnahme folgt. Interessanterweise steigt die Leitfähigkeit nach gut einem Tag wieder langsam an. Es müssen folglich hier mehrere Prozesse überlagert sein, da durch eine alleinige Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe ein monotoner Effekt zu erwarten gewesen wäre. Jedoch könnten auch gegenläufige Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit ursächlich sein. Auch diese Probe erreicht bei 300 °C keinen Gleichgewichtszustand. Die Erhöhung der Temperatur auf 400 °C bewirkt bei beiden Proben zunächst eine Zunahme in der Leitfähigkeit, welche jedoch bei der reduzierten Probe direkt in eine Abnahme der Leitfähigkeit überwechselt. Die Leitfähigkeit der oxidierten Probe nimmt zunächst stark, dann schwächer werdend zu. Hier wurde über zehn Tage gewartet, um zu prüfen, ob die

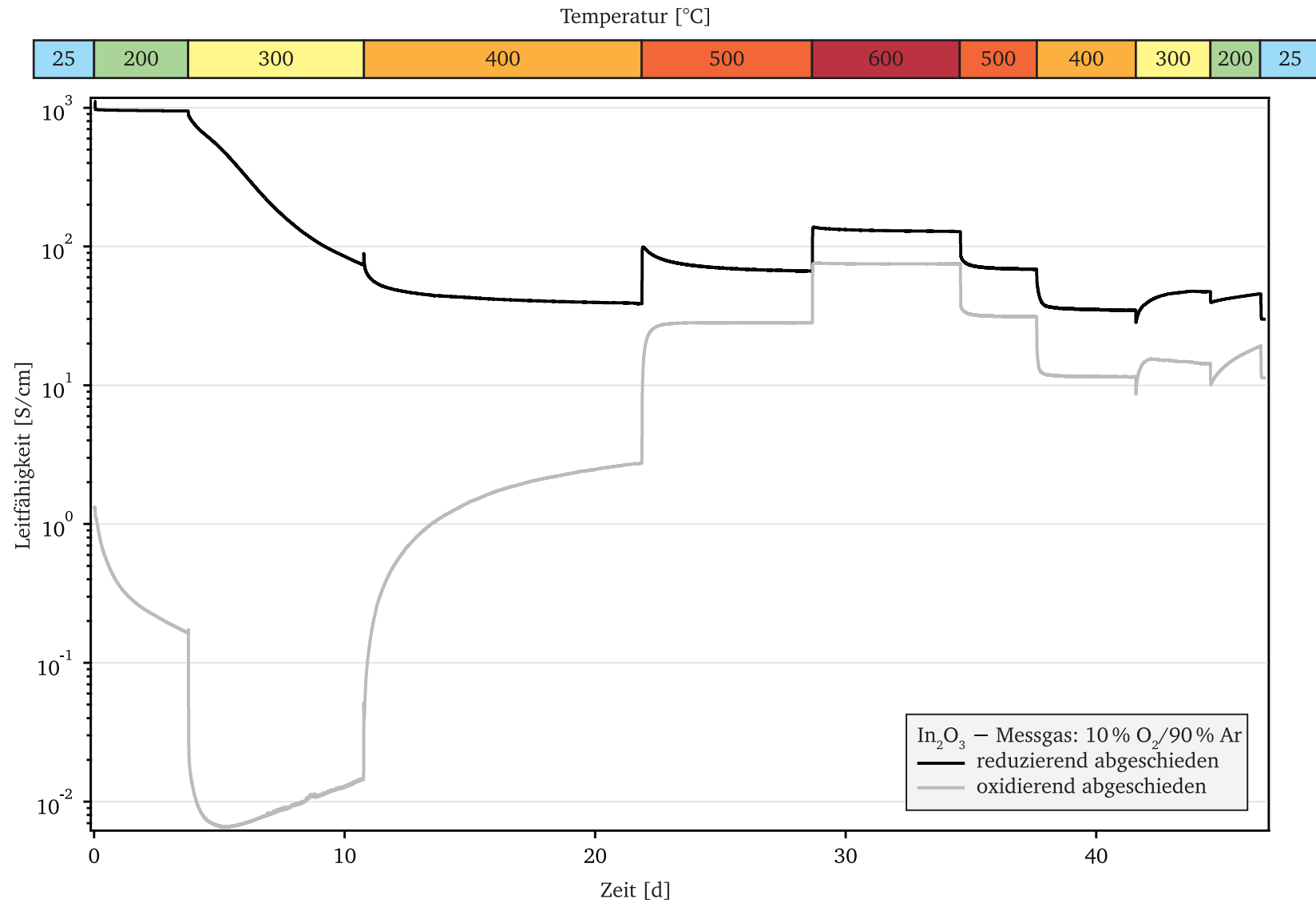


Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an undotierten In_2O_3 -Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C (Messgaszusammensetzung: 10 % O_2 /90 % Ar).

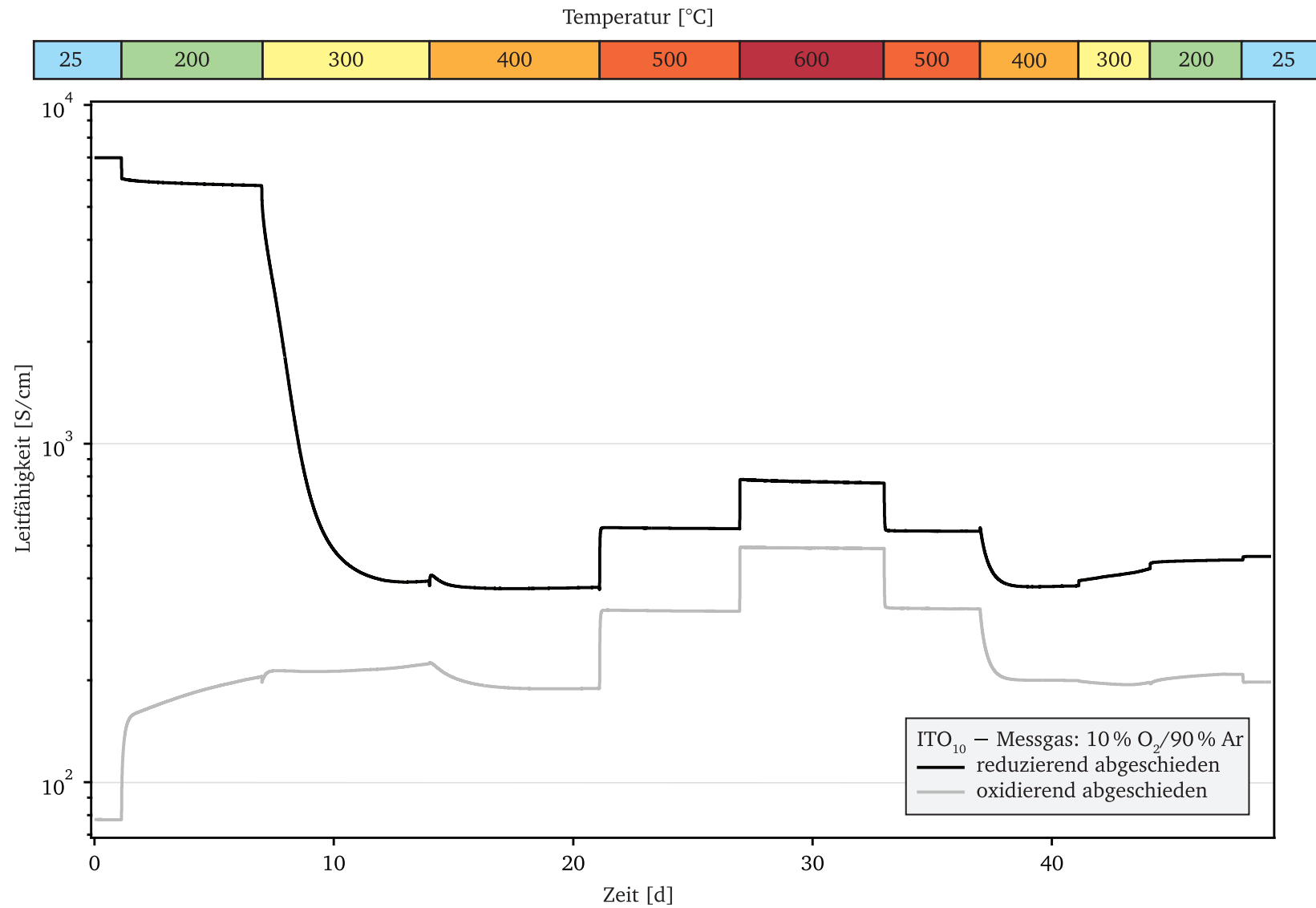


Abbildung 7.2: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO₁₀-Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C (Messgaszusammensetzung: 10 % O₂/90 % Ar).

Proben einen Gleichgewichtszustand erreichen. Die oxidierte Probe zeigt jedoch am 10. Tag bei 400 °C noch eine Leitfähigkeitszunahme von 1 %, die der reduzierten Probe nimmt um etwa 1 % ab. Die Temperaturerhöhung von 400 °C auf 500 °C führt zu einem sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeiten beider Proben. Die Messwerte nähern sich, bei dieser schon recht hohen und oberhalb der Depositionstemperatur liegenden Temperatur, vergleichsweise schnell einem „Gleichgewichtswert“. Die Leitfähigkeit der oxidierten Probe erreicht dabei erstmals einen konstanten Wert, die reduzierte Probe hingegen zeigt immer noch eine mit 0,75 % abnehmende Leitfähigkeit am 6. Tag dieses Temperaturschritts. Ab diesem Zeitpunkt in der Messung weisen die Proben in etwa einen parallelen Verlauf der Leitfähigkeit auf. Interessanterweise erreichen sie nicht die gleiche Leitfähigkeit, obwohl sie exakt derselben Temperatur und Atmosphäre ausgesetzt sind und die Zusammensetzung identisch sein sollte. Die Temperaturerhöhung auf 600 °C zeigt wieder eine sprunghafte Zunahme in der Leitfähigkeit, die ablaufenden Prozesse sind hier wesentlich schneller als bei 500 °C. Hier erreicht auch die reduzierte Probe fast einen Gleichgewichtszustand (Leitfähigkeitsabnahme < 0,5 % am 6. Tag), die oxidierte Probe kommt in ein Gleichgewicht. Bei den sich anschließenden Abkühlschritten ist bei beiden Proben immer (direkt bedingt durch das Abkühlen) eine unmittelbare Abnahme in der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Nach den Abkühlschritten von 600 °C auf 500 °C und von 500 °C auf 400 °C ist im Anschluss eine weitere langsamere Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten. Jedoch nimmt bei den Schritten von 400 °C auf 300 °C und von 300 °C auf 200 °C die Leitfähigkeit im Anschluss wieder zu.

Wird davon ausgegangen, dass Sauerstoff die Leitfähigkeit über die Ladungsträgerkonzentration und die Defektmechanismen 3.3a oder 3.3b beeinflusst, so müsste in jedem Fall ein monotones Verhalten zu beobachten sein. Eine Änderung der Temperatur entspricht gemäß Gleichung 3.12 einer Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Mit steigender Temperatur nimmt das chemische Potential des Sauerstoffs ab (siehe Abbildung 3.8); damit wäre eine Verschiebung des Defektgleichgewichts und ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration in der Probe zu erwarten. Ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wird für die oxidierte Probe erst ab 400 °C deutlich, für die reduzierte Probe erst ab 500 °C. Für das Abkühlen würde der entgegengesetzte Effekt erwartet, den beide Proben aber nur bis 400 °C zeigen. Für niedrigere Temperaturen steigt die Leitfähigkeit wieder an.

Voraussetzung für eine sich entsprechend des chemischen Potentials ändernde Leitfähigkeit ist, dass sich die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Bereits der Wachstumsprozess bei der Abscheidung mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung findet abseits vom thermodynamischen Gleichgewicht statt (siehe Abschnitt 5.1). Außerdem wird durch die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas neben der Leitfähigkeit auch die Zusammensetzung variiert [96]. Durch die Zugabe von viel Sauerstoff in das Prozessgas, wie bei den hier bezeichneten oxidierenden Bedingungen, können extrem hohe chemische Sauerstoffpotentiale erreicht werden [209]. Im Anschluss an die Abscheidung wird die Probe schnell abgekühlt und anschließend bei Raumtemperatur gelagert. Während der Lagerung treten keine messbaren Änderungen auf – die Sauerstoffdiffusion ist gehemmt. Aus der Tatsache, dass sich bei den Relaxationsmessungen vor allem bei dem 200 °C- und 300 °C-Halteschritt die Leitfähigkeit auch noch nach Tagen merklich ändert, kann gefolgert werden, dass die Proben keinen Gleichgewichtszustand erreichen. Damit ein

Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, muss die Sauerstoffdiffusion ausreichend schnell sein. Die Defektdiffusion in In_2O_3 wurde von Ágoston und Albe detailliert untersucht [61, 127].

Ihren Berechnungen zufolge betragen die Temperaturen, bei denen eine signifikante Defektdiffusion auftritt, für Sauerstoffvakanten 97°C und für interstitiellen Sauerstoff 207°C (siehe Tabelle 3.1). Ein direkter Vergleich der Diffusionskoeffizienten (und Zeitkonstanten) aus Rechnung und Experiment ist jedoch nicht sinnvoll, da es sich bei den berechneten Diffusionskoeffizienten um Selbstdiffusionskoeffizienten handelt und im Experiment ein Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs vorliegt, weshalb hier chemische Diffusionskoeffizienten betrachtet werden. Jedoch bieten die angegebenen Temperaturen eine gute Orientierung. Da die reduziert abgeschlossene Probe bei 200°C noch keine Abnahme der Leitfähigkeit zeigt, wäre demnach eine Erklärung für die Zeitkonstanten eher über einen interstitiellen Sauerstoffmechanismus zu suchen. Für undotiertes In_2O_3 wäre prinzipiell auch ein Sauerstoffvakanzmechanismus denkbar, für ITO hingegen ist aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses in Form von O_i'' ein Vakanzmechanismus eher auszuschließen [82, 210]. Mit der Durchführung einer Temperaturrelaxationsmessung an ITO_{10} können hier weitere Einsichten gewonnen werden.

Ein erster Blick auf die ITO_{10} -Temperaturrelaxationsmessung in Abbildung 7.2 zeigt, dass auch hier die oxidierte und die reduzierte Probe während der 49-tägigen Messung nie die gleiche Leitfähigkeit erreichen. Der qualitative Verlauf der Leitfähigkeit mit der Temperatur der reduzierten ITO_{10} -Probe ähnelt dem der reduzierten In_2O_3 -Probe sehr. Auch hier gibt es kaum Änderungen bei 200°C , bei 300°C nimmt die Leitfähigkeit stark und etwa vergleichbar zügig ab. Jedoch stellt sich für 300°C und etwas deutlicher bei 400°C eine Zunahme der Leitfähigkeit nach ein paar Tagen ein. Ein richtiger Gleichgewichtszustand wird nie erreicht. Die oxidierte ITO_{10} -Probe hingegen zeigt ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zur oxidierten In_2O_3 -Probe bei niedrigen Temperaturen: Bereits bei 200°C nimmt die Leitfähigkeit deutlich zu, bei 300°C auch geringfügig – hier zeigte die In_2O_3 -Probe eine Abnahme der Leitfähigkeit.

Beide ITO_{10} -Proben zeigen ab dem 400°C -Schritt einen parallelen Verlauf der Leitfähigkeit für hohe Temperaturen bis hin zur 400°C -Abkühlstufe. Für den Abkühlprozess von 400°C auf 300°C als auch für den darauf folgenden Schritt von 300°C auf 200°C nimmt die Leitfähigkeit für die reduzierte ITO_{10} -Probe sprunghaft zu, während sie für die oxidierte Probe sprunghaft abnimmt. An dieser Stelle wäre zu vermuten, dass der Unterschied aufgrund der Geschwindigkeit des Prozesses in der Änderung der Beweglichkeit liegt. Eine Hall-Effekt-Messung kann dies aufklären.

Aus dem Vergleich der Messungen wurde erkenntlich, dass die Diffusion in reduziertem In_2O_3 und ITO_{10} auf ähnlicher Geschwindigkeitsskala ablaufen und folglich mechanistisch gleich sein müsste. Aus dem Anstieg der Leitfähigkeit der oxidierten ITO_{10} -Probe bei 200°C ist zu vermuten, dass diese überschüssigen Sauerstoff abgibt und ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration die Leitfähigkeit ansteigen lässt. Um die beobachteten Effekte, wie zum Beispiel die Differenz der Leitfähigkeiten oxidiert und reduziert hergestellter Schichten bei 600°C , zielführend zu diskutieren, ist die Zuordnung des Unterschieds zu Ladungsträgerkonzentration oder Ladungsträgerbeweglichkeit elementar wichtig. Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen werden deswegen durchgeführt.

7.3 Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen

Da die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen einige Fragen und Spekulationen bezüglich der Ursachen für Anstieg bzw. Abnahme der Leitfähigkeiten entstehen ließen, wurden im Folgenden temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse für undotiertes In_2O_3 und ITO_{10} werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Es wurden jeweils eine unter oxidierenden Bedingungen und eine unter reduzierenden Standardbedingungen abgeschiedene Schicht vermessen (für die Schichtherstellung siehe Abschnitt 5.2).

7.3.1 In_2O_3

Da im Hall-Effekt-Messstand nur eine Probe gemessen kann, wurden nacheinander Relaxationsmessungen an reduziertem In_2O_3 (siehe Abbildung 7.3) und oxidiertem In_2O_3 (siehe Abbildung 7.4) durchgeführt. Gezeigt werden die Ladungsträgerkonzentration n_{H} (linke Achse) und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} (rechte Achse) in Abhängigkeit der Zeit; die Temperaturangabe erfolgt wieder in Balkenform. Hierfür wurde das gleiche Messprinzip wie für die Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen verwendet: Die Proben wurden stufenweise aufgewärmt und anschließend wieder abgekühlt in einer unveränderlichen Gasatmosphäre (bestehend aus 10 % O_2 und 90 % Ar).

Vorweg muss gesagt werden, dass es bei der Messung der oxidierten In_2O_3 -Probe zu einigen Messproblemen kam: Zunächst war ein Ventil nicht ordentlich geschlossen, weshalb es zu Schwankungen in den ersten Messtagen kam (graue Markierung in Abbildung 7.4). Beim Temperaturschritt auf 300 °C fiel die Ladungsträgerkonzentration stark ab; dies brachte eine Verschlechterung des Geometriefaktors mit sich und hatte eine vergleichsweise starke Streuung der Messpunkte als Konsequenz. Außerdem ereignete sich am 18. Tag ein Wasserstoffunglück im Labor (grüne Markierung), bei dem an einer benachbarten Anlage reiner Wasserstoff unkontrolliert ins Labor entwich – die mögliche Eignung von In_2O_3 als Wasserstoffsensor wurde hier ungeplant bestätigt [117, 211].

Im Folgenden sollen nun die Änderungen für die Temperaturschritte von Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit nacheinander diskutiert werden.

Änderung der Ladungsträgerkonzentration n_{H}

Der erste Temperaturschritt von Raumtemperatur auf 200 °C führt zu einer minimalen, kontinuierlichen Abnahme der Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Schicht, die oxidierte Schicht hingegen zeigt bereits eine deutliche Abnahme ohne Sättigungseffekt. Eine Temperaturerhöhung von 200 °C auf 300 °C erhöht die Diffusion maßgeblich, so dass nun von beiden Proben die Ladungsträgerkonzentration zügig abfällt. Dies entspricht – zumindest bei der reduzierten Probe – einer Sauerstoffaufnahme. Details hierzu werden in Abschnitt 7.4 diskutiert. Das chemische Potential des Sauerstoffs im Relaxationsofen ist höher als das des Sauerstoffs in

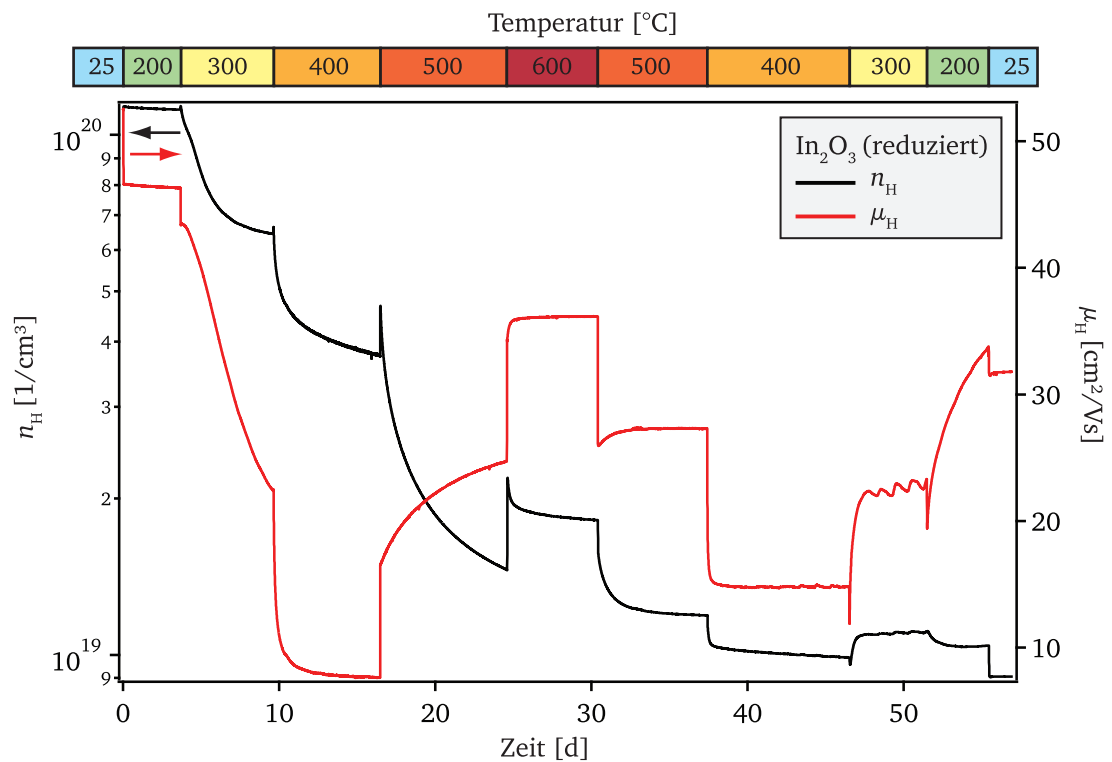


Abbildung 7.3: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an unter reduzierten Bedingungen abgeschiedenem In_2O_3 bei konstanter Atmosphäre (10 % O_2 /90 % Ar).

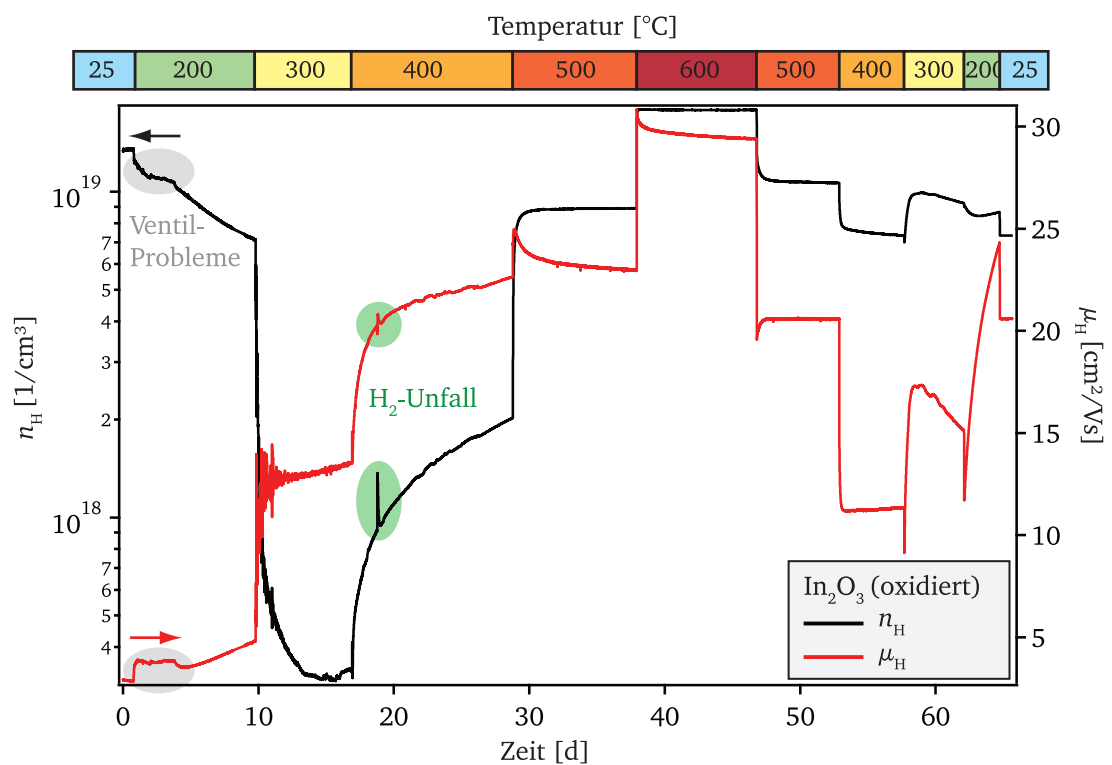


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenem In_2O_3 bei konstanter Atmosphäre (10 % O_2 /90 % Ar).

der Probe. Bei 400 °C zeigen die beiden Proben erstmals unterschiedliche Trends, gleiches gilt für den 500 °C-Schritt: Die Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Probe nimmt ab, die der oxidierten Probe zu. Letztere kommt bei 500 °C in einen Gleichgewichtszustand, die reduzierte Probe jedoch nicht. Ab diesem Zeitpunkt verlaufen die Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Proben qualitativ ähnlich. Bei 600 °C nimmt n_H zu: Mit $1,78 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ und $1,82 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ für die oxidierte bzw. reduzierte In_2O_3 -Probe sind die Ladungsträgerkonzentrationen fast gleich. Bei den Abkühlschritten wird der Unterschied wieder etwas größer. Nach dem die Proben mehrere Tage bei 600 °C geheizt wurden, sollte davon ausgegangen werden, dass sie einen Gleichgewichtszustand erreicht haben¹. In den sich anschließenden Schritten sollten sich deshalb die Ladungsträgerkonzentrationsänderungen an die Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs anpassen (T niedriger, n_H niedriger). Für den 500 °C- und 400 °C-Schritt wird dies der Erwartung entsprechend beobachtet, jedoch nicht mehr für den 300 °C- und 200 °C-Schritt. Trotz niedriger Temperatur sollte die Änderung, wenn auch langsam, in die erwartete Richtung stattfinden. Da dies nicht der Fall ist, kann gefolgert werden, dass ein weiterer Mechanismus an dieser Stelle relevant wird.

Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H

Bevor die Diskussion der Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit geführt wird, ist daran zu erinnern, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration der Probe abhängt (siehe Kapitel 4). Dies sollte immer bedacht werden.

Zuerst wird die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit als unmittelbare Folge der Temperaturänderung betrachtet. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der reduzierten In_2O_3 -Schicht nimmt bei den ersten drei Temperaturschritten (25 °C → 200 °C, 200 °C → 300 °C und 300 °C → 400 °C) im Moment der Temperaturänderung sprunghaft ab: Dies weist darauf hin, dass die Phononenstreuung in diesem Bereich dominant ist. Eine Temperaturerhöhung während der Messung der oxidierten Probe jedoch führt in jedem Fall zu einem sprunghaften Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. beim Abkühlprozess zu einer sprunghaften Abnahme. Da die ionisierte Störstellenstreuung zum einen im zugehörigen Ladungsträgerkonzentrationsbereich ($n_H \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ 1/cm}^3$) kaum Einfluss hat und zum anderen auch nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigt (vergleiche Abbildung 4.2), muss das beobachtete Verhalten durch Korngrenzstreuung begründet sein. Nach dem ersten 400 °C-Schritt zeigt die reduzierte Probe das gleiche Verhalten. Durch einen Vergleich mit den zeitgleich gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen lässt sich damit bei $n_H \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ eine ungefähre Grenze für die Ladungsträgerkonzentration ziehen, unterhalb derer Korngrenzstreuung relevant wird.

Nun schließt sich die Diskussion über die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit während eines Temperaturhalteschritts an. Mit Ausnahme der letzten zwei Abkühlschritte gilt, dass größere Änderungen in der Ladungsträgerbeweglichkeit nur dann auftreten, wenn auch signifikante Änderungen auf der gleichen Zeitskala in der Ladungsträgerkonzentration zu verzeichnen sind. Für einen Einkristall wäre bei abnehmender Ladungsträgerkonzentration in jedem Fall eine Zunahme

¹ Dies gilt näherungsweise jedoch nur für die oxidierte Probe.

der Ladungsträgerbeweglichkeit zu erwarten (Abbildung 4.2). Bei den hier gemessenen polykristallinen Proben tritt jedoch sowohl dieser als auch der entgegengesetzte Effekt auf. Dabei ist kein Trend in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration zu erkennen. Auffällig ist des Weiteren, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der oxidierten Probe bei 500 °C und 600 °C trotz Erreichens eines Gleichgewichtszustands in der Ladungsträgerkonzentration abnimmt. Dieser Beobachtung zufolge müssen sich in der Probe weitere Prozesse abspielen, die die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinträchtigen. Prozesse wie Kornwachstum, Korngrenzmodifizierung und Änderungen der Morphologie und Schichtspannungen könnten hier relevant sein. Auch für die reduzierte Probe zeigen sich ähnliche Änderungen.

7.3.2 ITO

Wie für undotiertes In_2O_3 wurden auch am hochdotierten ITO_{10} temperaturabhängige Relaxationsmessungen durchgeführt. Diese beschränken sich auf den schrittweisen Aufwärmprozess und sind in Abbildung 7.5 gezeigt.

Änderung der Ladungsträgerkonzentration n_H

Die Ladungsträgerkonzentration des reduzierten ITO_{10} zeigt beim ersten Temperaturschritt auf 200 °C kaum Änderung, gleiches wurde für das reduzierte undotierte In_2O_3 beobachtet. Die Ladungsträgerkonzentration der oxidierten Probe weist jedoch einen starken Anstieg von n_H bei 200 °C auf. Dies resultiert durch eine Sauerstoffabgabe: Da diese Probe unter stark oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurde, beinhaltet sie einen hohen Sauerstoffüberschuss vorliegend in Form interstitiellen Sauerstoffs O_i'' [44, 82, 83, 210]. Wird die Temperatur von 200 °C auf 300 °C erhöht, nimmt die Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Probe stark ab bedingt durch Sauerstoffinkorporation. Die Temperatur von 300 °C scheint ausreichend für den Diffusionsprozess und die Ladungsträgerkonzentration nähert sich einem Gleichgewichtswert. Die Ladungsträgerkonzentration der oxidierten Probe hingegen zeigt bei 300 °C einen deutlichen „Überschwinger“. Als „Überschwinger“ wird in dieser Arbeit eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bezeichnet, welche in eine Abnahme übergeht. Ursache für einen solchen Überschwinger müssen zwei sich überlagernde und in Konkurrenz stehende Mechanismen sein. Ein denkbarer Mechanismus, welcher die Ladungsträgerkonzentration erniedrigt, ist die Segregation der Sn-Dotieratome. Reversible Änderungen der Sn-Konzentration an ITO-Oberflächen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks konnten mittels Hochdruck-XPS-Messungen von Gassenbauer *et al.* nachgewiesen werden [47]. Signifikante Änderungen traten auf der Zeitskala von einer Stunde bereits bei 325 °C auf, was in guter Übereinstimmung ist mit dem Auftreten des Überschwingers bei 300 °C. Bei der Temperaturerhöhung von 300 °C auf 400 °C tritt bei beiden ITO_{10} -Proben ein solcher Überschwinger auf: Dem zunächst beobachteten Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, wahrscheinlich bedingt durch die Erniedrigung des chemischen Potentials des Sauerstoffs durch die Temperaturzunahme, folgt eine Abnahme, möglicherweise bedingt durch die Segregation von Sn. Anhand des n_H -Verlaufs der oxidierten Probe ist erkennbar, dass die Zeitskala für

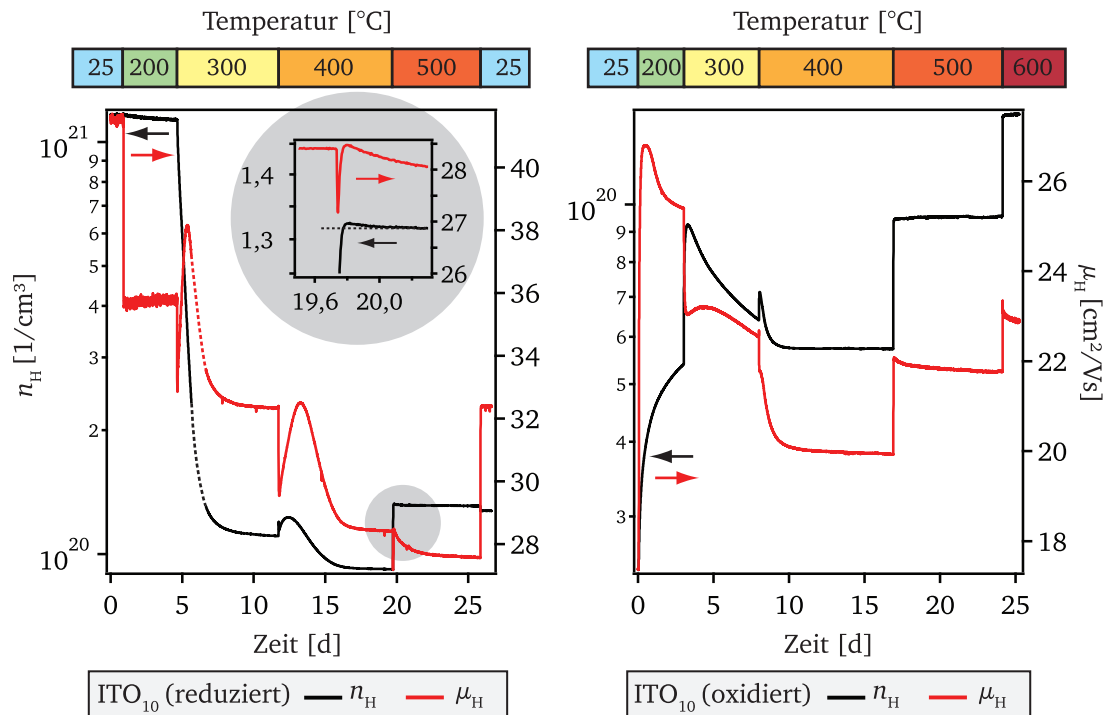


Abbildung 7.5: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an ITO₁₀-Proben bei konstanter Atmosphäre (10 % O₂/90 % Ar). Links: unter reduzierenden Bedingungen abgeschlossen. Durch eine Unterbrechung des Kühlwasserkreislaufs bedingt musste die Messung pausiert werden, der fehlende Teil ist gestrichelt dargestellt. Rechts: unter oxidierenden Bedingungen abgeschlossen.

diesen Prozess bereits kleiner geworden ist aufgrund der Temperaturaktivierung der Diffusionsprozesse.

Letztendlich zeigt die Temperaturerhöhung von 400 °C auf 500 °C erstmals deutlich bei beiden Proben den erwarteten Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration, entsprechend einer Reduktion des Sauerstoffgehalts als Folge der Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Hier ist nur noch bei der reduzierten Probe ein kleiner Überschwinger erkennbar, der in der Vergrößerung in Abbildung 7.5 verdeutlicht wird. Bei 500 °C erreichen die Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Proben näherungsweise ein Gleichgewicht und betragen $1,20 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ für die reduzierte Probe und $8,77 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ für die oxidierte. Es besteht somit noch ein deutlicher Unterschied. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der Korngrenzdicke und der Sn-Segregation und wird im Ausblick 7.5 ausgeführt.

Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H

Zunächst soll auch hier die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Moment der Temperaturänderung betrachtet werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der reduzierten Probe nimmt bei einem Temperaturanstieg immer sprunghaft ab (bei allen Schritten), was auf einen vorherrschenden Phononenstreumechanismus zurückzuführen ist. Für die oxidierte Probe hingegen ergibt sich kein eindeutiges Bild, beide Sprungrichtungen treten auf. Bei niedrigen Temperaturen

(200 °C → 300 °C und 300 °C → 400 °C) wird zunächst $\frac{d\mu}{dT} < 0$ beobachtet, während für Temperaturen oberhalb von 400 °C dann $\frac{d\mu}{dT} > 0$ gemessen wird. Ursächlich hierfür könnte eine irreversible Änderung der Probe in Form einer Kombination von Ausbau des überschüssigen Sauerstoffs und Sn-Segregation sein, wodurch die Korngrenzstreuung beeinflusst wird. Die sprunghafte Zunahme von μ_H bei zugleich hohem n_H ist vermutlich nicht direkt der Korngrenzstreuung zuzuordnen, sondern, bedingt durch den zeitgleich starken Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, einer Reduktion der Korngrenzbarriere (da $\frac{d\mu}{dn} < 0$; dies tritt zum Beispiel bei der Temperaturerhöhung von 500 °C auf 600 °C auf).

Auffällig im zeitabhängigen Verlauf der Ladungsträgerbeweglichkeit beider ITO₁₀-Proben ist auch hier das Auftreten von Überschwängern: Eine der Temperaturänderung unmittelbar folgende Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit wird durch eine nachfolgende Abnahme überlagert. Dieser Effekt tritt bei der reduzierten Probe bei allen Temperaturschritten oberhalb von 200 °C auf, bei der oxidierten Probe ist er immer zu beobachten. Zu höheren Temperaturen hin wird der Effekt für beide Proben kleiner und läuft schneller ab. Das Maximum des Überschwängers von μ_H tritt dabei nicht zeitgleich mit dem Maximum des Überschwängers von n_H auf, sondern hinkt etwas hinterher. Eine Korrelation mit der Segregation von Sn an Korngrenzen und sich dadurch verändernde Korngrenzbarrieren könnte auch hier Ursache für den Effekt sein. Wie bei In₂O₃ zeigen sich auch bei ITO₁₀ Langzeitdrifts in der Ladungsträgerbeweglichkeit. Ursachen hierfür müssten genauer untersucht werden.

7.4 Diskussion und Zusammenfassung

Im Folgenden sollen die in den beiden vorausgehenden Abschnitten beschriebenen Beobachtungen sortiert und zusammengefasst werden. Ziel ist dabei, klare Feststellungen von offenen Fragen zu trennen. Hierbei ist ein Vergleich zu Literaturdaten nur bedingt möglich, da eine *in-situ* Messung der Leitfähigkeit bzw. der Hall-Parameter während des Ausheizens neu ist. Die meisten Autoren geben lediglich Veränderungen in Form von Raumtemperaturmessungen vor und nach einem Ausheizexperiment an. Hierbei sind die Heizdauern in der Regel in der Größenordnung einer Stunde [147, 212–215], was – wie hier gezeigt wurde – bei niedrigen Heiztemperaturen nicht ausreicht zum Etablieren eines Gleichgewichtszustands.

Zu **Beginn** der Messungen befinden sich die Proben **nicht im thermodynamischen Gleichgewicht** mit ihrer Umgebung. Zudem unterscheiden sich die unter reduzierenden und die unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten bezüglich ihres Sauerstoffgehalts. Bevor eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration (bzw. indirekt der Leitfähigkeit) der Erwartung entsprechend analog der Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs auftreten kann, müssen die Proben zunächst in einen Gleichgewichtszustand gelangen. Dies geschieht durch **Diffusion** von Sauerstoff. Bei 200 °C läuft der Diffusionsprozess in den reduzierten Schichten sehr langsam ab, es gibt keinen Unterschied zwischen In₂O₃ und ITO₁₀. In den oxidierten Schichten hingegen zeigen sich bereits deutliche Änderungen in der Ladungsträgerkonzentration, welche in der In₂O₃-Schicht abnimmt und in der ITO₁₀-Probe zunimmt. Durch die Zugabe

von Sauerstoff in das Prozessgas bei der Herstellung dieser Schichten und dem damit verbundenen Sauerstoffionenbeschluss während des Schichtwachstums ist zu erwarten, dass sowohl in In_2O_3 als auch in ITO_{10} eine Überschusskonzentration (metastabilen) **interstitiellen Sauerstoffs** vorliegt. Es ist sogar davon auszugehen, dass das chemische Potential des Sauerstoffs η_{O} während des Wachstumsprozesses größer null ist [209], η_{O} im Relaxationsofen ist hingegen kleiner null (siehe Abbildung 3.8). Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die oxidiert abgeschiedenen Proben den interstitiellen Sauerstoff abgeben, sobald dieser signifikant mobil wird. Bei ITO_{10} ist dies bei 200 °C der Fall, bei In_2O_3 hingegen erst bei 400 °C. Eine Erklärung hierfür liefern die Berechnungen von Ágoston *et al.*: Der Diffusionskoeffizient D_{O}^{S} zeigt eine Abhängigkeit von der Sn-Dotierkonzentration, was mit der Fermi-Niveaulage bzw. der Ladungsträgerkonzentration gleichzusetzen ist (siehe Abbildung 3.6, [129]). Demnach nimmt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration, welche mit einer Zunahme der O_i'' -Konzentration korreliert, zu. Ein direkter Vergleich der berechneten und gemessenen Diffusionskoeffizienten ist jedoch nicht sinnvoll, da erstere sich auf die Selbstdiffusion in Materialien beziehen, welche sich im Gleichgewichtszustand befinden. Bei den Messungen liegt zumindest bei den niedrigen Temperaturen kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand vor, außerdem handelt es sich um chemische Diffusionskoeffizienten.

Die These, dass die Sauerstoffdiffusion eine Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aufweist, wird durch weitere temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an niedriger dotierten ITO-Schichten ($\text{ITO}_{0,5}$ und ITO_2) gestützt. Bei den unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Proben nimmt die Leitfähigkeit bereits bei 200 °C zu, für $\text{ITO}_{0,5}$ kaum merklich, für ITO_2 schon deutlich (siehe Abbildungen A.2 und A.3). Insgesamt ist folglich die Tendenz zu erkennen, dass die Sauerstoffdiffusion mit steigender Sn-Dotierkonzentration bereits bei niedrigeren Temperaturen signifikant wird. Die in dieser Arbeit unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Sn-dotierten Proben weisen demnach einen hohen O_i'' -Überschuss auf, welcher sich – in Abhängigkeit der Dotierung – bereits bei 200 °C beginnt abzubauen. Dies bestätigen auch die Ausheizexperimente kathodenzerstäubter ITO-Schichten von Kikuchi *et al.* [148]. Im undotierten In_2O_3 kann der überschüssige Sauerstoff erst bei Temperaturen um 400 °C merklich ausgebaut werden.

Offen bleibt die Frage, warum die Ladungsträgerkonzentration der oxidierten In_2O_3 -Schichten bei 200 °C und 300 °C abnimmt. Ursächlich hierfür ist aus oben genannten Gründen nicht die Aufnahme von Sauerstoff. An dieser Stelle kann lediglich spekuliert werden über mögliche Gründe: Denkbar wäre zum Beispiel, dass der Sauerstoff noch aktiviert werden muss, um zum Akzeptor-Defekt zu werden. Neben der Bildung von interstitiellem Sauerstoff O_i'' ist unter oxidierenden Bedingungen auch die Bildung von interstitiellen Sauerstoff *Dumbbells*² $\text{O}_{i,\text{db}}^{\times}$ energetisch günstig, welche neutral sind (siehe Abbildung 3.3, [56]). Ein Aufbrechen dieser Dumbbells und eine Ionisierung zu O_i'' würde die Ladungsträgerkonzentration reduzieren.

² Hantel. Hierbei handelt es sich um ein Sauerstoffpaar, welches sich auf einem regulären Sauerstoffplatz befindet. Dies kann in der Kröger-Vink-Notation auch wie folgt beschrieben werden: $(\text{O}_2)_{\text{O}}^{\times}$.

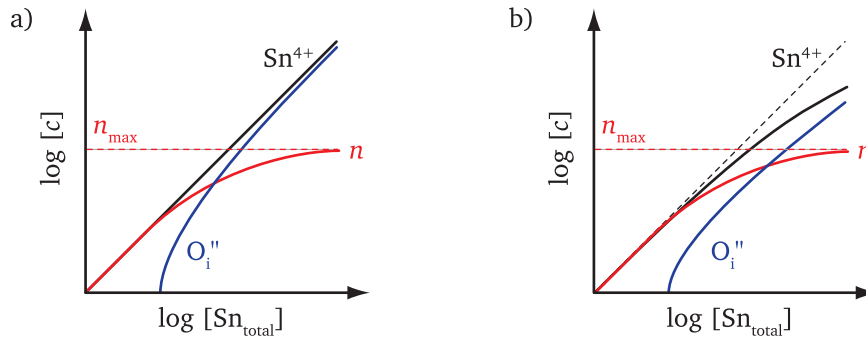


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung, wie sich die Sn-Dotierkonzentration $[Sn_{total}]$ auf die Ladungsträgerkonzentration sowie die O_i'' -Defektkonzentration auswirkt unter a) Ausschluss bzw. b) Einbeziehung der Sn-Segregation.

Eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Temperatur (Erniedrigung η_O) wird einheitlich für alle Proben erst bei der Temperaturerhöhung von 500 °C auf 600 °C beobachtet. Dies weist daraufhin, dass parallel zum Sauerstoffeinbau und -ausbau noch andere Mechanismen ablaufen. Dass dem so ist, zeigen auch die auftretenden **Überschwinger**. Würde ausschließlich die Sauerstoffdiffusion und die damit einhergehende Stöchiometrieänderung stattfinden, wäre eine monotone Änderung der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten. Insbesondere für die Sn-dotierten Proben treten jedoch mit der Temperaturerhöhung zunächst zunehmende und anschließend abnehmende Ladungsträgerkonzentrationen auf, die sogenannten Überschwinger. Überschwinger zeigen sich nicht nur in der Ladungsträgerkonzentration, sondern auch in der Ladungsträgerbeweglichkeit. Auch in In_2O_3 werden Überschwinger gemessen³.

Zusätzlich zu den bisher gezeigten Messungen wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an In_2O_3 und ITO_{10} unter Verwendung reinen Argons als Messgas durchgeführt. Die Messungen sind im Anhang gezeigt (Abbildung A.5 und A.6). Unter diesen stärker reduzierenden Messbedingungen treten die Überschwinger noch stärker hervor.

Ein der Ladungsträgerkonzentrationszunahme bei Temperaturerhöhung entgegenwirkender Mechanismus wäre die **Segregation** von Sn im Beispiel von ITO_{10} . Segregiert Sn an den Korngrenzen, so nimmt der Dotiereffekt und damit die Ladungsträgerkonzentration ab. Zudem werden dadurch die Eigenschaften der Korngrenzen beeinträchtigt, was wiederum die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen beeinflusst. Somit kann über eine Segregation auch der Überschwinger in der Ladungsträgerbeweglichkeit erklärt werden. Für das undotierte In_2O_3 hingegen müssten sich Akzeptoren, wie Indiumvakancen oder interstitieller Sauerstoff, an den Korngrenzen anreichern und dem Volumen somit Ladungsträger entziehen.

Ursache für die Sn-Segregation ist ein Kompensationseffekt, welcher an dieser Stelle genauer erläutert werden soll: Für jedes Material gibt es einen durch die Temperatur und die umgebende Atmosphäre begrenzten Bereich, in dem es chemisch stabil ist. Dieser lässt sich für Oxide in Form des chemischen Potentials des Sauerstoffs η_O formulieren [8, 61]. Wird un-

³ Zum Beispiel bei den 400 °C auf 500 °C und den 500 °C auf 600 °C Heizschritten in der Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Schicht (siehe Abbildung 7.3) und in der Ladungsträgerbeweglichkeit der oxidierten Probe (vergleiche Abbildung 7.4).

ter reduzierenden Bedingungen (niedriges η_{O}) die Stabilitätsgrenze überschritten, zerfällt das Oxid und der Sauerstoff wird komplett freigegeben – die metallische Verbindung liegt dann vor. DFT-Berechnungen zu Defektbildungsenthalpien werden in der Regel für zwei chemische Potentiale des Sauerstoffs angegeben. Dies sind jeweils die Randbereiche der chemischen Stabilität und werden mit sauerstoffreich/oxidierend bzw. indiumreich/reduzierend bezeichnet (siehe Abbildung 3.3). Die Ladungsträgerkonzentration in einem Material ist begrenzt, sowohl hin zu reduzierenden Bedingungen (hohes n) als auch zu oxidierenden Bedingungen (niedriges n). Für reduzierende Bedingungen ergibt sich in In_2O_3 die Begrenzung der Ladungsträgerkonzentration aus der Kompensation der Ladungsträger durch die Bildung des Akzeptordefekts O_i'' . Wird die Defektbildungsenthalpie für interstitiellen Sauerstoff < 0 , bildet sich dieser von alleine und *pinnt* das Fermi-niveau (und begrenzt damit die Ladungsträgerkonzentration). Dies wird als Selbstkompensation bezeichnet (siehe auch Abschnitt 2.2.1). Das Sn-dotierte Material unterscheidet sich insofern vom undotierten Material, als zusätzlich zu dem beschriebenen Selbstkompensationsmechanismus noch ein weiterer kompensierender Mechanismus auftreten kann: die Sn-Segregation an Ober- und Grenzflächen. Dies ist in Abbildung 7.6 b) schematisch dargestellt. Bei niedrigen Sn-Dotierkonzentrationen sind alle Dotieratome ionisiert und tragen zur Ladungsträgerkonzentration bei. Bei hohen Dotierkonzentrationen strebt n auf n_{max} zu, die maximale, begrenzende Ladungsträgerkonzentration. Neben der Kompensation durch interstitiellen Sauerstoff kann die Sn^{4+} -Volumenkonzentration durch Segregation reduziert werden, weitere eingebrachte Sn-Dotieratome erhöhen die Ladungsträgerkonzentration nicht. Abbildung 7.6 a) zeigt vergleichend die Konzentrationen der Defekte ohne Einbezug der Segregation.

Anhand einer Messung mit doppeltem Durchlauf der Temperaturschritte (siehe Abbildung A.6) kann für ITO_{10} die Reproduzierbarkeit des Effekts gezeigt werden: Im zweiten Durchgang treten die Überschwinger wieder deutlich auf, insbesondere bei 400 °C. Die Reversibilität des Sn-Segregationsprozesses konnte bereits von Gassenbauer nachgewiesen werden [47] und scheint demnach auch hier eine Rolle zu spielen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die **Reproduzierbarkeit** der Messwerte und -verläufe gegeben ist. Neben den hier bereits gezeigten wurden noch weitere temperaturabhängige Relaxationsmessungen durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden die Leitfähigkeiten der Proben nach 48 h Haltezeit bei den unterschiedlichen Haltetemperaturen abgelesen und dargestellt (siehe Abbildung A.7). Proben gleicher Dotierung und Abscheidebedingungen zeigen stets die gleichen Leitfähigkeiten, mit Ausnahme der unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten. Hier variieren die Ausgangs-Leitfähigkeiten über eine Größenordnung, erst bei 500 °C nivellieren sich die Unterschiede. Das heißt, dass davon ausgegangen werden kann, dass sich alle Proben nach einem Ausheizen bei 500 °C für 48 h in einem Gleichgewichtszustand befinden.

Aus der Variation der einer Temperaturänderung unmittelbar folgenden Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit wird deutlich, dass der das Temperaturverhalten dominierende **Streu-mechanismus** im Verlauf der Relaxationsmessungen wechselt. Eine Temperaturaktivierung ($\frac{d\mu}{dT} > 0$), welche auf Korngrenzstreuung hinweist, wird probenabhängig bei unterschiedlichen

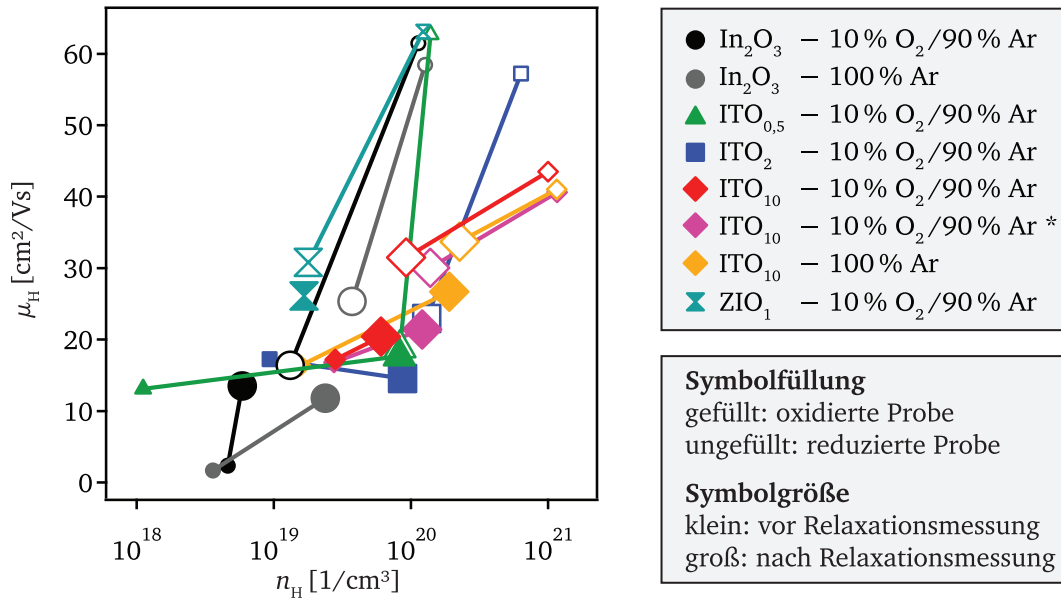


Abbildung 7.7: Darstellung der Ladungsträgerkonzentration n_H und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H vor und nach der temperaturabhängigen Relaxationsmessung der Leitfähigkeit in unterschiedlichen Atmosphären. Es wurden immer eine oxidierend und eine reduzierend abgeschiedene Probe parallel relaxiert. Paare sind in der gleichen Farbe dargestellt. Die mit * gekennzeichnete Messung wurde am Ende des 600 °C-Schrittes zügig abgekühlt. Die Symbolgröße kodiert die Hall-Effekt-Messung vor (klein) und nach (groß) der Relaxationsmessung.

Temperaturänderungen beobachtet, in der Regel aber, wenn die Ladungsträgerkonzentration vergleichsweise niedrig ist (ca. $n_H \leq 10^{20} \text{ 1/cm}^3$).

Die Ergebnisse der **Hall-Effekt-Messungen aller Proben vor und nach der Relaxationsmessung** ist in Abbildung 7.7 gezeigt. Hier ist die Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration aufgetragen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Darstellung beinhaltet nur Probenpaare, die als oxidiertes (gefülltes Symbol) und reduziertes (offenes Symbol) Paar gleicher Materialdotierung parallel im Leitfähigkeitsofen gemessen wurden. Die Farbe gibt an, welche Proben als Paar relaxiert wurden. Die Startwerte für μ_H und n_H sind mit kleinen Symbolen gekennzeichnet, die Endwerte mit großen. Generell nehmen μ_H und n_H der reduzierten Proben durch die Langzeittemperaturbehandlung ab, wohingegen die der oxidierten Proben (fast) alle zunehmen. Nach der Messung unterscheiden sich sowohl μ_H und n_H der reduzierten und oxidierten Probe trotz Behandlung über mehrere Tage bei hohen Temperaturen, die reduzierten Proben weisen dabei sowohl für n_H als auch für μ_H immer höhere Messwerte auf. Hierbei ist, mit Ausnahme eines Probenpaares, der prozentuale Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration wesentlich geringer als der in der Ladungsträgerbeweglichkeit. Was könnten hier die Ursachen sein?

Diese Frage stellt sich zusammen mit der Beobachtung, dass auch bei 600 °C noch unterschiedliche Werte gemessen werden und teilweise noch kein Gleichgewicht beobachtet wird. Bei den In_2O_3 -Schichten nimmt zum Beispiel entweder die Ladungsträgerkonzentration (reduzierte Schicht) oder die Beweglichkeit (oxidierte Schicht) auch nach Tagen noch ab. Woher kommt diese **Drift**? Sind 600 °C nicht ausreichend, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen?

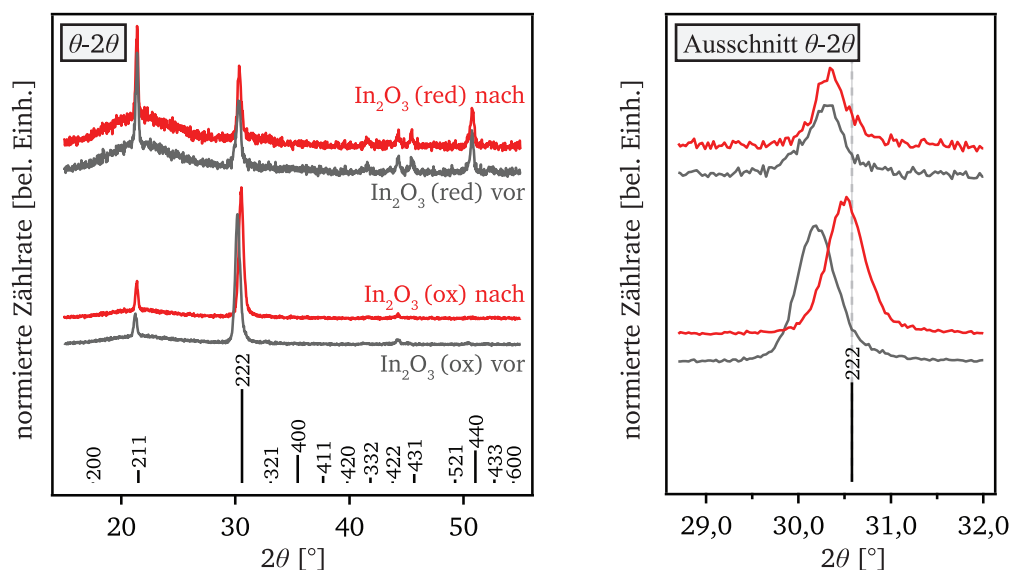


Abbildung 7.8: θ - 2θ -Messungen an In_2O_3 -Schichten vor der temperaturabhängigen Relaxationsmessung (grau) und danach (rot). Es handelt sich um die reduzierte (red) und oxidierte (ox) Schichten aus Abbildung 7.1. Zum Vergleich ist das PDF 00-006-0416 [216] dargestellt (unten). Rechts ist ein vergrößerter Ausschnitt des 222-Reflex gezeigt zur Veranschaulichung der Verschiebung.

Auslöser für die sich nicht angleichenden Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten reduzierter und oxidierten Schichten könnten Unterschiede in der Morphologie (Textur oder Korngröße) oder Schichtspannungen sein. Die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas bei der Abscheidung könnte zum Beispiel die genannten Eigenschaften durch geänderte Wachstumsbedingungen beeinflussen [19, 96]. Diese Unterschiede scheinen auch nach Langzeitbehandlung bei 600 °C unter konstanten Messbedingungen noch nicht angeglichen, die Prozesse sind noch nicht abgeschlossen. Dies macht die bei 600 °C beobachtete Drift erkennbar.

Röntgenbeugungsexperimente können klären, ob sich die Morphologie der Probe ändert. In Abbildung 7.8 sind die θ - 2θ -Diffraktogramme einer oxidierten und einer reduzierten In_2O_3 -Schicht vor und nach der Relaxationsmessung gezeigt. Es gibt keinerlei Unterschiede in den Reflexintensitätsverhältnissen der Proben vor und nach der Messung. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wachau [19]. Jedoch verschiebt sich die Lage der Reflexposition der oxidierten Schicht durch die Langzeittemperaturbehandlung zu größeren 2θ -Werten. Der Netzebenenabstand verkleinert sich folglich, was zum Beispiel durch eine Reduktion von Druckspannungen in der Schicht resultieren kann. Für beide Schichten weichen die Reflexpositionen jedoch auch nach der Relaxationsmessung vom Pulverwert ab. Die Abnahme von Druckspannungen in kathodenzerstäubten Schichten durch Ausheizen ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sasabayashi *et al.* [217].

Die Frage, ob 600 °C nicht ausreichend sind für das Angleichen der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedener Schichten, sollte anhand von Messungen bei höheren Temperaturen überprüft werden. In einem

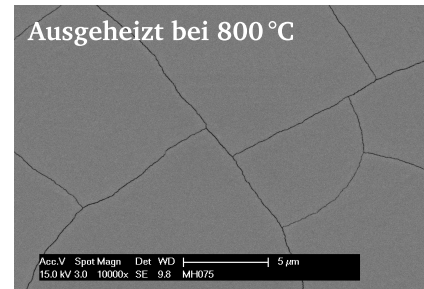
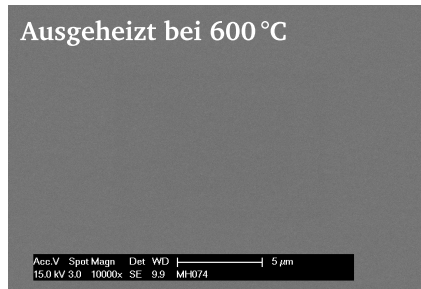


Abbildung 7.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von bei 600 °C (links) bzw. 800 °C (rechts) an Luft 24 h geheizter In_2O_3 -Schichten. Letztere weist Rissbildung auf.

Vorexperiment⁴ wurden hierzu jeweils paarweise oxidierte und reduzierte In_2O_3 -Schichten in einem Rohrofen an Luft ausgeheizt. Es wurde die gleiche Heiz- und Kühlrate wie für die Relaxationsmessungen verwendet (10 K/min) und eine Haltezeit von 24 h bei 600 °C, 800 °C bzw. 1000 °C gewählt. Im Anschluss durchgeführte Hall-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur zeigten, dass die bei 800 °C und 1000 °C geheizten Proben Leitfähigkeiten $\leq 1 \text{ S/cm}$ aufwiesen und nicht messbar waren. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen wurde sichtbar, dass diese gerissen waren (siehe Abbildung 7.9). Die maximale Temperatur für Relaxationsmessungen für diese Kombination von Schicht- und Substratmaterial liegt demnach zwischen 600 °C und 800 °C. Ursächlich für das Reißen der Schichten sind vermutlich thermische Spannungen.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Feststellungen und Fragen:

- Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist gegeben.
- Ein hoher Sauerstoffüberschuss liegt in Form von O_i'' in den bei oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten vor.
- Die Sauerstoffdiffusion ist von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, sie wird durch hohe Ladungsträgerkonzentrationen begünstigt.
- Die Kristallitorientierung ändert sich nicht durch die Temperaturbehandlung. Hat die Kristallitorientierung (Textur) Einfluss auf den Sauerstoffaustausch?
- Beeinflussen Schichtspannungen bzw. deren Änderung die Leitfähigkeit?
- Was ist die Ursache für die unterschiedlichen Raumtemperatur-Leitfähigkeiten von unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten?
- Was führt zu der Differenz von n_{H} und μ_{H} oxidiert und reduziert abgeschiedener, aber extrinsisch gleich dotierter Schichten, welche simultan über lange Zeit bei hohen Temperaturen gemessen wurden?
- Welche Streumechanismen sind in welchem Ladungsträgerkonzentrationsbereich relevant?
- Beeinflussen segregierte Akzeptordefekte und Sn die Korngrenzeigenschaften und damit die Korngrenzstreuung?

⁴ Da die obere Temperaturgrenze der selbstgebauten Öfen nicht (aus einem „Zerstörungsversuch“) bekannt war, wurde dieses Experiment extern durchgeführt.

Für eine weitergehende Interpretation der Relaxationsmessungen sind ergänzende Untersuchungen notwendig. Insbesondere eine genauere Charakterisierung der Schichten direkt nach der Abscheidung hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften scheint sinnvoll. Derartiges wurde vor Beginn dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung nicht untersucht, da der Hall-Effekt-Messstand (für Raumtemperaturmessungen) erst zu Beginn dieser Arbeit fertig gestellt wurde.

Wie in Kapitel 9 gezeigt wird, gibt der Einfluss der Depositionsparameter Abscheidetemperatur und Sauerstoffanteil im Prozessgas auf die Hallparameter Hinweise auf die verbleibenden Unterschiede in n_H und μ_H nach den intensiven Temperaturbehandlungen. Insbesondere scheint eine genauere Betrachtung der Korngrenzen, vereinfacht zunächst in Form der Analyse von Korngrößen, sinnvoll. Auswirkungen auf vorherrschende Streumechanismen können aus Qualität und Quantität der Korngrenzen resultieren. Zudem sollte untersucht und diskutiert werden, ob Schichtspannungen und Textur Einfluss nehmen auf Leitfähigkeit und Sauerstoffaustausch.

7.5 Ausblick

An dieser Stelle soll ein Ausblick auf die im weiteren Verlauf dieser Arbeit entstehenden Ergebnisse gegeben werden, welche die in diesem Kapitel gestellten Fragen beantworten. Für Details sei der Leser auf die entsprechenden Abschnitte verwiesen.

Textur- und Schichtspannungseinfluss

Quasi-epitaktisch auf MgO-Einkristallen gewachsene In_2O_3 -Schichten weisen im Vergleich zu polykristallinen auf Quarzglas gewachsenen In_2O_3 -Schichten eine unterschiedliche Textur sowie einen unterschiedlichen Spannungszustand auf. Die elektrischen Eigenschaften an Raumtemperatur sind dennoch sehr ähnlich (siehe Abschnitt 9.1.2). Auch das Sauerstoffaustauschverhalten ist gleich (siehe Abschnitt 8.2 sowie Abbildung A.9). Der Einfluss von Textur und Spannungszustand ist im Hinblick auf die in diesem Kapitel diskutierten Messungen daher wahrscheinlich vernachlässigbar.

Streuung der Leitfähigkeiten oxidierend abgeschiedener In_2O_3 -Schichten

Dieses Phänomen resultiert vermutlich aus einer Kombination zweier Einflüsse, durch die eine große Variation des Sauerstoffgehalts der Probe bedingt ist. Zum einen variiert der Sauerstoffionenbeschuss aufgrund leicht unterschiedlicher Probenpositionen unter dem Target. Zum anderen liegt ein Fehler bei der Kontrolle der Substrattemperatur bei der Abscheidung vor. Die Auswirkungen auf die Leitfähigkeit der bei oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten sind dabei groß, weil der Sauerstoff erst bei 400 °C mobil wird. Siehe hierzu Abschnitt 9.1.1 insbesondere ab Seite 129.

Vorherrschende Streumechanismen

Der vorherrschende Streumechanismus ist nicht nur von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, sondern insbesondere auch von der Wahl des Dotierelementes und dessen Konzentration. Tendenziell gilt, dass für hohe Ladungsträgerkonzentrationen die Phononenstreuung vorherrschend ist und für niedrige n_H die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen. Kapitel 9 und Kapitel 10 befassen sich mit diesen Thematiken.

Einflüsse auf die Korngrenzstreuung

Die Eigenschaften der Korngrenze sind entscheidend für den Ladungstransport über die Korngrenze. In Abschnitt 10.1.3 wird gezeigt, dass die Höhe der Korngrenzbarriere durch die Eigenschaften des Dotierelementes und die Dotierkonzentration beeinflusst wird (siehe Abbildung 10.5). Aufgrund der Sn-Segregation an der Korngrenze wirken sich hohe Sn-Dotierkonzentrationen negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus (siehe hierzu Abschnitte 9.2.2 und Abbildung 9.12). Außerdem kann gezeigt werden, dass sich die Korngrenzen durch Ausheizen (oberhalb der Abscheidungstemperatur) irreversibel ändern, was mit Ursache ist für den in diesem Kapitel beobachteten Verlauf der Abkühlsschritte (siehe Abschnitt 10.4).

μ_H - und n_H -Differenzen oxidiert und reduzierter Schichten bei bzw. nach dem Ausheizen

Die verbleibenden Differenzen der Ladungsträgerkonzentrationen oxidierend und reduzierend abgeschiedener Schichten nach Ausheizen bei 600 °C bzw. im Anschluss an einen tagelangen Ausheizprozess unter identischen Messbedingungen (siehe u. a. Abbildung 7.7) entstehen aufgrund unterschiedlicher Korngrößen. Die Korngrößen der bei oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten betragen etwa ein Drittel von den Korngrößen der bei reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten (siehe Abschnitte 9.1.3 und 9.2.4). Nominell sind die Schichten der gleichen Atmosphäre und Temperatur ausgesetzt, also demselben η_O . Daraus wird die Defektkonzentration bestimmt, welche sich in einem perfekten Einkristall einstellen würde und in Form der Ladungsträgerkonzentration n_H messbar wäre. In den polykristallinen Schichten tritt jedoch aufgrund der Korngrenzen eine Ladungsträgerverarmung auf, weshalb die mittlere Ladungsträgerkonzentration \bar{n} , welche dem gemessenen n_H entspricht, niedriger ist. Der Ist-Wert \bar{n} ist jedoch eine Funktion der Korngröße (siehe hierzu Simulationen in Abbildung 10.12). Der Effekt ist bei den hier betrachteten Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{19} 1/cm^3 bis 10^{20} 1/cm^3 im Vergleich zu niedrigeren Ladungsträgerkonzentrationen noch gering, entspricht aber in etwa den kleinen, beobachteten Differenzen in Δn_H . Da gerade im genannten n_H -Bereich die Korngrenzbarriere sich stark mit n_H ändert, resultiert aus einem vergleichsweise kleinen Δn_H eine große Differenz in der Ladungsträgerbeweglichkeit $\Delta \mu_H$.

Zusammenfassend ist die Korngröße und die relativ entsprechend stärker (kleine Körner) oder schwächer (große Körner) ausfallende Ladungsträgerverarmung demnach Ursache für das auftreten von Δn_H und $\Delta \mu_H$. Details finden sich in Kapitel 10, insbesondere in Abschnitt 10.2.3.

Dieser Effekt wirkt sich vermutlich bei Sn-dotierten Proben verstärkt aus, da hier bei kleineren Körnern mehr Korngrenzfläche für die Segregation zur Verfügung steht. Dies wurde in Form eines vergleichsweise großen Δn_{H} bei dem 500 °C-Schritt der Relaxationsmessungen in Abbildung 7.5 beobachtet.

8 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrischen Eigenschaften

Um die Defektchemie über den Sauerstoffaustausch zu untersuchen, werden sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt. In den Grundlagen wurden bereits die möglichen Defektreaktionen vorgestellt für intrinsisches Indiumoxid (Abschnitt 3.3) und Sn-dotiertes Indiumoxid (Abschnitt 3.4.1). Liegt ein eindeutiger, dominanter und durch Sauerstoffeinbau und -ausbau gesteuerter Defektmechanismus zugrunde, so zeigt die Ladungsträgerkonzentration n eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in der folgenden Form:

$$n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m} \xrightarrow[\text{Annahme}]{\mu = \text{const.}} \sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m} \quad (8.1)$$

Wird angenommen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit μ konstant ist, so gilt die Proportionalität auch für die Leitfähigkeit σ .

Für undotiertes In_2O_3 wurden zwei mögliche, p_{O_2} -abhängige Defektmechanismen vorgestellt: zum einen über Sauerstoffleerstellen mit der Abhängigkeit $1/m = 1/6$ (Gleichungen 3.1a, 3.2a und 3.3a) und zum anderen über interstitielle Indiumatome mit $1/m = 3/16$ (Gleichungen 3.1b, 3.2b und 3.3b). Bisherige experimentelle Untersuchungen von de Wit [24, 59], Wachau und Körber [19, 27] und Sasaki [60, 218] zeigten eine $1/6$ -Abhängigkeit. Dies entsprach außerdem den Erwartungen aus DFT-Berechnungen zu Defektbildungsenthalpien. Sowohl Lany *et al.* [22, 63], als auch Ágoston *et al.* [56, 61] kommen zu dem Ergebnis, dass die Energiebeträge für die Bildung von Sauerstoffvakanzan wesentlich niedriger sind als die für die Bildung von interstitiellen Indiumatomen (siehe Abbildung 3.3). Somit ist aller Erwartung nach die p_{O_2} -abhängige Leitfähigkeit durch das Defektgleichgewicht der Sauerstoffvakanzan gegeben (siehe Gleichung 3.1a).

Für ITO hingegen wurde eine p_{O_2} -Abhängigkeit in der Form von $1/m = 1/8$ gemessen [19, 80–82]. Dies basiert für hohe Sn-Dotierkonzentrationen und Sauerstoffpartialdrücke auf der Bildung von $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}$ -Defektassoziaten (siehe Gleichungen 3.5, 3.6 und 3.7). Dieser Defektmechanismus wurde von Frank und Köstlin postuliert [80].

Bisher liegen für In_2O_3 und ITO noch keine Hall-Effekt-Relaxationsmessungen vor, die direkt den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und Sauerstoffpartialdruck herstellen. Die hier durchgeführten Hall-Effekt-Relaxationsmessungen kommen damit erstmals ohne die Annahme aus, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant ist. Mit den in dieser Arbeit geschaffenen Messplätzen, bei denen mit einer Sauerstoffpumpe der Sauerstoffanteil reguliert wer-

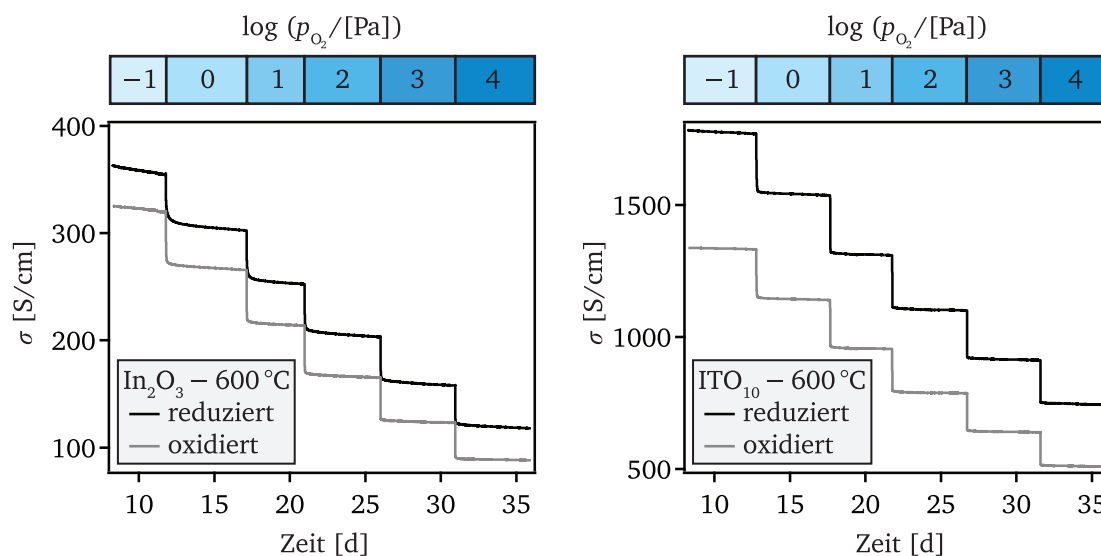


Abbildung 8.1: Sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessung an reduziert und oxidiert abgeschiedenem undotiertem In_2O_3 (links) und ITO_{10} (rechts). Der Sauerstoffpartialdruck ist in Balkenform angegeben. Die Messungen erfolgten bei 600°C .

den kann, können an zwei Proben zeitgleich Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen oder an einer Probe Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt werden (zur Beschreibung der Messplätze siehe Abschnitt 6.2).

Im vorhergehenden Kapitel 7 konnte gezeigt werden, dass für die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes hohe Temperaturen notwendig sind. Deswegen werden die p_{O_2} -abhängigen Relaxationsmessungen bei 600°C durchgeführt.

8.1 Sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen

Die p_{O_2} -abhängigen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen wurden im Messplatz 2 jeweils an zwei Proben zeitgleich gemessen (siehe Tabelle 6.1). Bei den Probenpaarungen handelte es sich jeweils um eine reduzierend und eine oxidierend abgeschiedene Probe gleicher Dotierung. Undotiertes In_2O_3 , ITO_{10} und ZIO_1 wurden charakterisiert. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 600°C an Atmosphärendruck durchgeführt. Der Sauerstoffanteil im Messgas wurde durch eine Sauerstoffpumpe von 10^0 ppm bis 10^5 ppm in Zehnerschritten eingestellt. Dies entspricht näherungsweise Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-1} Pa bis 10^4 Pa¹. Nach jeder Sauerstoffpartialdruckänderung wurden die Proben mehrere Tage equilibriert.

Die Messungen für In_2O_3 und ITO_{10} sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Der Sauerstoffpartialdruck wird in Balkenform oberhalb der Graphen dargestellt. Die Leitfähigkeit aller charakterisierter Schichten nimmt bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks stufenartig ab. Die erste Änderung der Leitfähigkeit wird dabei direkt nach der p_{O_2} -Umstellung beobachtet – die Proben reagieren

¹ Für die Berechnungen der Steigungen im Brouwer-Diagramm werden die über den Atmosphärendruck bestimmten, exakten Drücke verwendet. Ansonsten erfolgt die Angabe des Sauerstoffpartialdruckes in den Graphen gerundet auf Zehnerpotenzen.

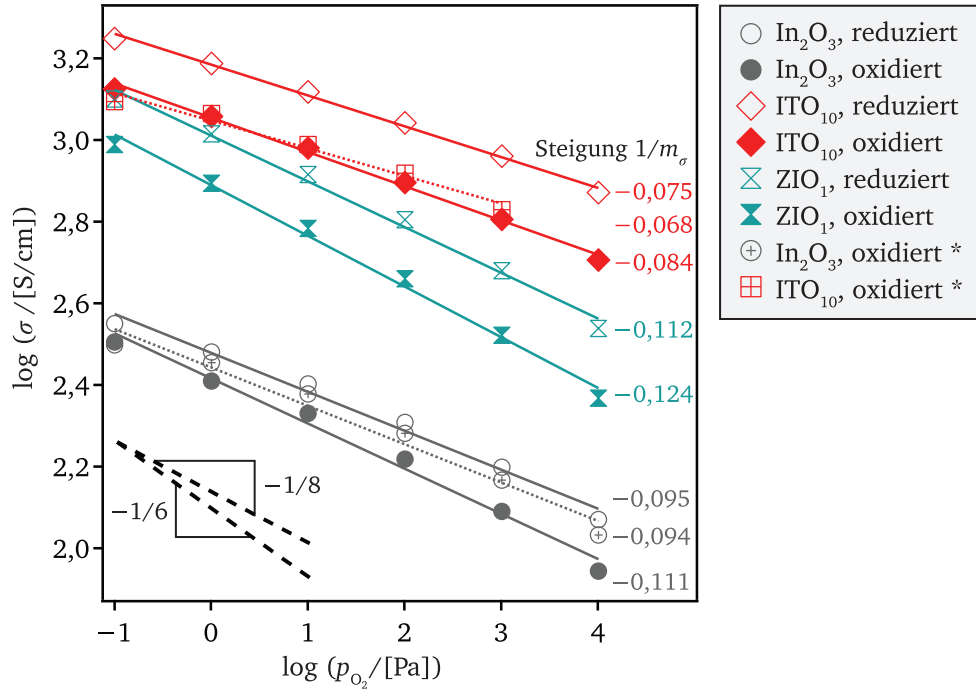


Abbildung 8.2: Brouwer-Diagramm der stationären Leitfähigkeiten gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck von In₂O₃, ITO₁₀ und ZIO₁, für oxidiert und reduziert abgeschiedene Proben. Die mit * gekennzeichneten Datensätze wurden im Hall-Effekt-Relaxationsmessplatz gemessen.

schneller als die Messung erfolgen kann (minimaler Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten sind 16 s). Wie bereits im vorangehenden Kapitel 7 beobachtet, nehmen auch hier die Leitfähigkeit einer reduzierend und die einer oxidierend abgeschiedenen Schicht nie den gleichen Wert an. Sie verlaufen stattdessen parallel. Zudem fällt eine Drift der Leitfähigkeitswerte auf, der auch noch vier Tage nach der Sauerstoffpartialdruckänderung andauert. Insbesondere die In₂O₃-Schichten betrifft diese Problematik, in verminderter Form auch die ITO₁₀-Schichten. Die ZIO₁-Proben hingegen erreichen einen Gleichgewichtszustand. (Der Verlauf der Leitfähigkeiten der ZIO₁-Dünnschichten ähnelt ansonsten dem der beiden hier gezeigten, siehe Abbildung A.8 im Anhang).

Aus den (fast) stationären Leitfähigkeiten wurden Brouwer-Diagramme angefertigt, die die Auftragung $\log(\sigma)$ versus $\log(p_{O_2})$ zeigen (siehe Abbildung 8.2). Die Datenreihen wurden jeweils mit einer Geraden angepasst. Die Steigungen $1/m_\sigma$, wobei σ angibt, dass es sich um eine Leitfähigkeitsrelaxationsmessung handelt, sind sowohl in Abbildung 8.2 als auch in Tabelle 8.1 (mit Fehlerangabe aus dem Fit) aufgelistet. Entgegen den Erwartungen zeigen weder die Auftragungen für In₂O₃ eine Steigung von $1/6$, noch die für ITO₁₀ eine Steigung von $1/8$. Die gemessenen Steigungen sind flacher bzw. die Kehrwerte m_σ größer. Die niedrigsten Werte für m_σ weisen hierbei die ZIO-Schichten auf mit 8,1 und 8,9. Die höchsten m_σ -Werte werden für ITO₁₀ gemessen mit 11,9 bis 14,7. Undotiertes In₂O₃ liegt dazwischen. Des Weiteren ist auffällig, dass die Steigung über den gemessenen p_{O_2} -Bereich nicht konstant ist, sondern tendenziell mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt. Eine Bestimmung der „steilsten“ Steigung zwischen den

Tabelle 8.1: Auflistung der aus den Brouwer-Diagrammen bestimmten Steigungen $1/m$ und des Kehrwerts m unter Angabe von Material und Depositionsbedingungen (red: reduzierende Bedingungen, ox: oxidierende Bedingungen). Werte für $1/m_\sigma$, die aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurden, sind bei „Messung“ mit σ gekennzeichnet. Die Bestimmung von $1/m_H$ aus der Ladungsträgerkonzentrationsmessung ist mit n angegeben. Messungen an derselben Probe sind mit tiefgestellten Nummern gekennzeichnet.

Material	Deposition	$1/m_\sigma$ bzw. $1/m_H$	m_σ bzw. m_H	Messung
In ₂ O ₃	red	0,095 (5)	10,5	σ
In ₂ O ₃	ox	0,111 (6)	9,0	σ
In ₂ O ₃	ox	0,094 (8)	10,6	σ_{1a}
In ₂ O ₃	ox	0,090 (7)	11,1	σ_{1b}
ITO ₁₀	red	0,075 (2)	13,3	σ
ITO ₁₀	ox	0,084 (3)	11,9	σ
ITO ₁₀	ox	0,068 (6)	14,7	σ_2
ZIO ₁	red	0,112 (5)	8,9	σ
ZIO ₁	ox	0,124 (5)	8,1	σ
In ₂ O ₃	ox	0,064 (4)	15,6	n_{1a}
In ₂ O ₃	ox	0,059 (3)	16,9	n_{1b}
ITO ₁₀	ox	0,058 (5)	17,2	n_2
In ₂ O ₃ (MgO)	ox	0,068 (6)	14,7	n

Messpunkten für $p_{O_2} = 10^3$ Pa und $p_{O_2} = 10^4$ Pa ergibt jedoch auch noch einen im Vergleich zur Erwartung zu geringen Wert.

Um zu überprüfen, ob die Abweichung der beobachteten von der erwarteten Steigung mit einer Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit begründet werden kann, werden im nächsten Schritt Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt.

8.2 Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen

Eine sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an einer In₂O₃-Dünnschichtprobe ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Diese Probe wurde zunächst bei 600 °C bei 1 ppm Sauerstoff ($p_{O_2} \approx 10^{-1}$ Pa) equilibriert und dann schrittweise zu höheren Sauerstoffanteilen ($p_{O_2} \approx 10^4$ Pa) relaxiert. Anschließend wurde die Reversibilität überprüft, indem p_{O_2} schrittweise wieder auf 10^{-1} Pa erniedrigt wurde. Die Ladungsträgerkonzentration zeigt wie erwartet eine (stufenartige) Abnahme bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes und eine Zunahme bei Erniedrigung von p_{O_2} . Es stellt sich jedoch über die gesamte Messung kein richtiger Gleichgewichtszustand ein – stattdessen wird eine Drift beobachtet. Die Aufzeichnung der Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt, dass diese nicht – wie in der Literatur vereinfachend angenommen – konstant ist mit veränderlichem Sauerstoffanteil. Es zeigt sich auch hier eine stufenartige Abnahme von μ_H bei Erhöhung von p_{O_2} und eine Zunahme von μ_H bei Erniedrigung von p_{O_2} . Der Abstand der Ladungsträgerbeweglichkeiten zweier aufeinander folgender Schritte (= Stufenhöhe) nimmt dabei bei zunehmendem Sauerstoffpartialdruck zu.

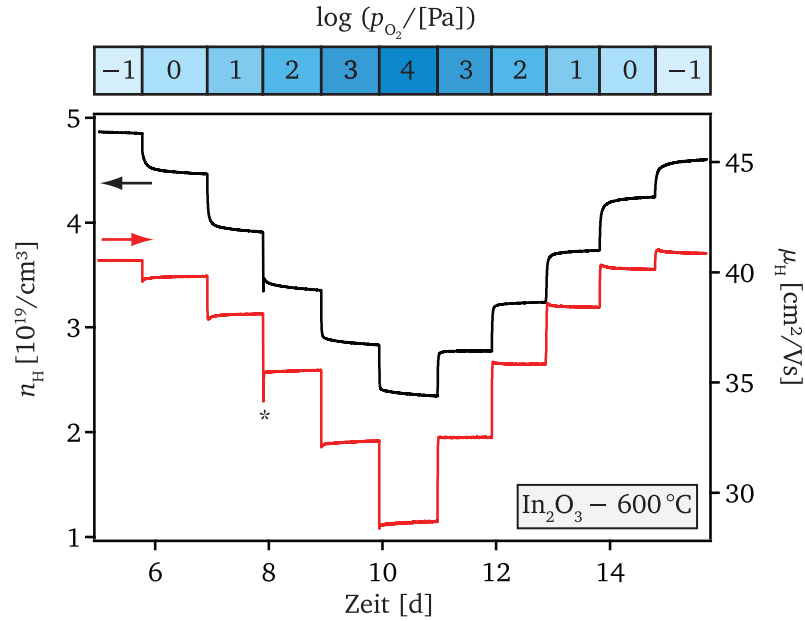


Abbildung 8.3: Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an In_2O_3 (oxidiert abgeschieden). Die Messung erfolgte bei 600°C , der Sauerstoffpartialdruck ist oberhalb balkenförmig angezeigt. Eine Übersteuerung der Sauerstoffpumpe trat bei der *-Markierung auf.

Eine verknüpfende Betrachtung der Ladungsträgerkonzentration n_H und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H zeigt, dass eine Erniedrigung von n_H eine Abnahme von μ_H hervorbringt. Für einen Einkristall würde nach Preissler *et al.* (siehe Abbildung 4.2) mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration eine zunehmende Ladungsträgerbeweglichkeit erwartet. Dies wird hier nicht beobachtet, folglich liegt der Einfluss eines weiteren Streumechanismus vor, welcher die Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration reduziert. Die Korngrenzstreuung (siehe Abschnitt 4.5) liefert hier einen passenden Erklärungsansatz, insbesondere da hier eine polykristalline Schicht gemessen wurde. Zur Überprüfung, ob die Korngrenzstreuung den hier dominierenden Streumechanismus für Ladungsträger darstellt, müssen temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit gemacht werden. Bevor dies genauer beleuchtet wird, sollen jedoch zunächst das Relaxationsverhalten von ITO und die zugehörigen Brouwer-Diagramme betrachtet werden.

Eine p_{O_2} -abhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung einer ITO_{10} -Probe ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Hier wurde der Sauerstoffpartialdruck von 10^{-1} Pa auf 10^3 Pa schrittweise erhöht. Die Ladungsträgerkonzentration des ITO_{10} ist in etwa um eine Größenordnung größer als die des undotierten In_2O_3 . Auch sie nimmt mit schrittweiser Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes ab. Die Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt, analog zum undotierten In_2O_3 , ebenfalls eine schrittweise Abnahme mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration. Insgesamt sind jedoch sowohl die absolute Ladungsträgerbeweglichkeit der ITO_{10} -Probe als auch die relativen Änderungen mit jedem p_{O_2} -Schritt geringer als die der In_2O_3 -Probe.

Abbildung 8.5 zeigt die sich aus den stationären Ladungsträgerkonzentrationen ergebenden Brouwer-Diagramme. Für die In_2O_3 -Probe sind beide Messäste, der der p_{O_2} -Zunahme und der

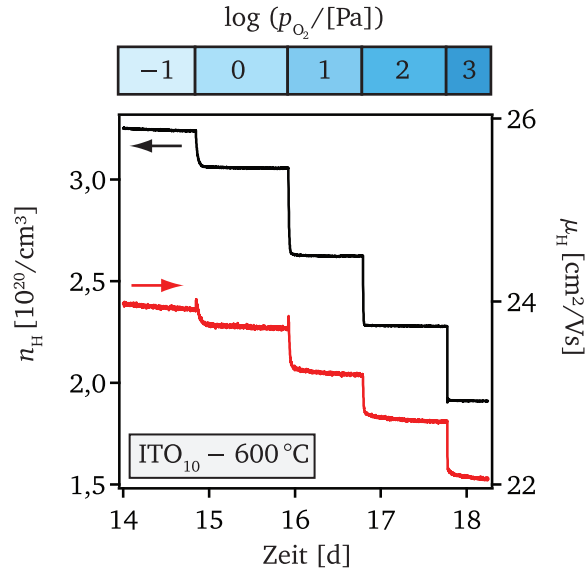


Abbildung 8.4: Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an ITO₁₀ (oxidiert abgeschieden). Die Messungen erfolgten bei 600 °C.

der p_{O_2} -Abnahme, aufgetragen. Sowohl die In₂O₃-Probe als auch die ITO₁₀-Probe zeigen Steigungen von etwa 0,06; dies bedeutet: m_H beträgt ungefähr 15 bis 17 (siehe hierzu auch Tabelle 8.1). Aufgrund der Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit sinkender Ladungsträgerkonzentration hat sich somit die Steigung der aus den Ladungsträgerkonzentrationen erstellten Brouwer-Diagrammen gegenüber den aus den Leitfähigkeiten erstellten Brouwer-Diagrammen erniedrigt. Die Abweichung der hier gefundenen Ergebnisse für die Steigung gegenüber der Erwartung ($m = 6$ für In₂O₃, $m = 8$ für ITO) ist damit noch größer.

Besonders verwunderlich ist dieses Ergebnis angesichts der Tatsache, dass Körbers Messungen die erwarteten Steigungen von $1/6$ für In₂O₃ und $1/8$ für ITO zeigten [19, 27]. Die von ihm charakterisierten Schichten wurden bei denselben Abscheideparametern in derselben Kammer hergestellt wie die hier charakterisierten Schichten. Der einzige Unterschied lag in der Wahl des Substratmaterials. Körbers Schichten waren auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen abgeschieden; bei den in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten wurde Quarzglas als Substratmaterial verwendet. Wachau zeigte, dass die von Körber verwendeten Schichten quasi epitaktisch auf dem MgO-Substrat aufgewachsen sind [19]. Durch dieses (quasi) epitaktische Wachstum resultieren in der Schicht vermutlich andere Spannungszustände und eine andere Texturierung, als es für polykristalline, auf amorphen Substraten aufgewachsenen Schichten zu erwarten ist (siehe Abschnitt 9.1.2).

Um zu überprüfen, ob die Wahl des Substratmaterials die Sauerstoffrelaxation beeinflusst, wurden die Proben von Körber reproduziert und In₂O₃ auf MgO abgeschieden und daran p_{O_2} -abhängige Relaxationsmessung durchgeführt. Die Messung, welche in Abbildung A.9 dargestellt ist, zeigt ein weitestgehend analoges Verhalten der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit im Vergleich zu der auf Quarzglas gewachsenen Probe (siehe Abbildung 8.3). Die stationären Ladungsträgerkonzentrationen sind im Brouwer-Diagramm in Abbildung 8.5 aufgetragen.

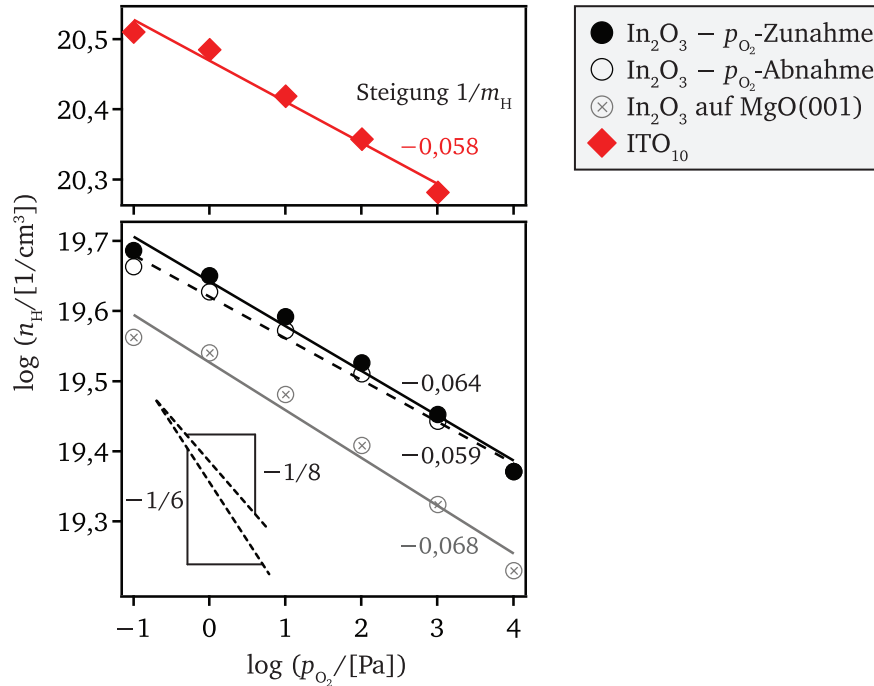


Abbildung 8.5: Brouwer-Diagramm der stationären Ladungsträgerkonzentrationen n_H gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck von ITO_{10} , In_2O_3 und auf MgO abgeschiedenem In_2O_3 . Alle Proben wurden unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden. Für die In_2O_3 -Probe sind Gleichgewichtswerte für zunehmenden und abnehmenden Sauerstoffpartialdruck angegeben (vergleiche Abbildung 8.3).

Die Ladungsträgerkonzentrationen der epitaktischen Schicht ist etwas geringer. Die Steigung beläuft sich jedoch – im Rahmen des Fehlers – auf denselben Wert von $m_H \approx 15$. Die Ursache für den Unterschied der gemessenen p_{O_2} -Abhängigkeiten von den von Körber und den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegt somit nicht in der Wahl des Substrates.

Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen vor, nach und während der p_{O_2} -Relaxation

Anhand der Hall-Effekt-Relaxationsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H während einer solchen Messung nicht konstant ist. Sowohl für In_2O_3 als auch für ITO_{10} nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit sinkender Ladungsträgerkonzentration ab (bewirkt durch die Zugabe von Sauerstoff). Wie bereits erwähnt, entspricht dies nicht der für einen Einkristall erwarteten Änderung (für diesen nimmt μ_H mit abnehmendem n_H zu, siehe Abbildung 4.2). Die in Einkristallen auftretenden Streumechanismen können das hier an polykristallinen Schichten beobachtete Verhalten demnach nicht erklären. Es ist daher naheliegend, dass Korngrenzstreuung ursächlich für die Abnahme von μ_H mit n_H ist, da die Korngrenzbarriere mit abnehmendem n_H generell zunimmt (siehe Abschnitt 4.5.1). Das Überwinden der Korngrenzbarrieren durch Ladungsträger ist ein thermisch aktivierter Prozess (siehe Gleichungen 4.12 und 4.13).

Durch welche Streumechanismen die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflusst wird, kann – da die verschiedenen Streumechanismen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen –

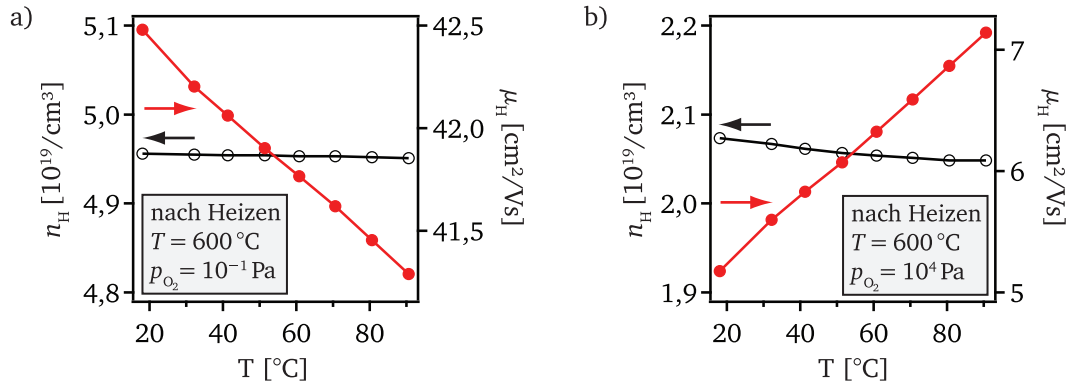


Abbildung 8.6: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messung an In_2O_3 von Raumtemperatur bis 90 °C. Die Proben wurden vorher bei 600 °C über mehrere Stunden in definierter Sauerstoffatmosphäre ausgeheizt: a) bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa, b) bei 10^4 Pa (beachte die Skalen für μ_{H}).

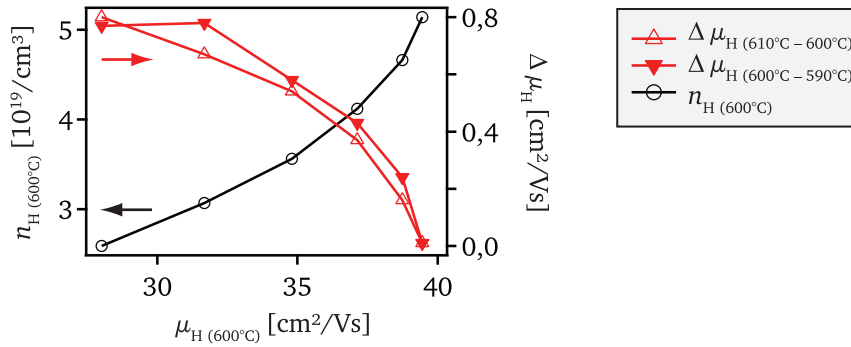


Abbildung 8.7: Einfluss von kleinen Temperaturänderungen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} . Die Proben wurden bei 600 °C bei konstantem Sauerstoffpartialdruck equilibriert, anschließend kurz auf 610 °C erwärmt und auf 590 °C abgekühlt und jeweils die Differenz der Ladungsträgerbeweglichkeit zu 600 °C ausgelesen (rechte Achse). Dies ist gegen die Gleichgewichtsladungsträgerbeweglichkeit bei 600 °C aufgetragen (x-Achse). Auf der linken Achse ist die zugehörige Ladungsträgerkonzentration für 600 °C angegeben. Die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen wurden durch schrittweise Änderung von p_{O_2} von 10^{-1} Pa (n_{H} , μ_{H} hoch) nach 10^4 Pa (n_{H} , μ_{H} niedrig) eingestellt.

durch temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit analysiert werden. Anhand der In_2O_3 -Schicht aus Abbildung 8.3, welche große Änderungen in μ_{H} während der Relaxationsmessung zeigte, soll $\mu_{\text{H}}(T)$ zunächst bei niedrigen Temperaturen untersucht werden. Temperaturen bis 90 °C werden hierzu gewählt, da für diesen Temperaturbereich eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration, bedingt durch Sauerstoffaustausch, ausgeschlossen werden kann; die Messung ist vollständig reversibel. Die In_2O_3 -Probe wurde im ersten Schritt bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa und 600 °C über einige Stunden geheizt und dann zügig in derselben Atmosphäre abgekühlt. Im Anschluss wurde ein Temperaturprofil in etwa 10 K-Schritten von Raumtemperatur bis 90 °C gefahren und bei jedem Schritt vor dem Ablesen der Hall-Parameter gewartet, bis die Temperatur stabil war. Die Ergebnisse dieser Messung für n_{H} und μ_{H} sind in Abbildung 8.6 a) gezeigt. In einem zweiten Schritt wurde die Probe bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 10^4$ Pa und 600 °C ausgeheizt, abgekühlt und die Niedrigtemperaturmessung wiederholt (siehe Abbildung 8.6 b)). Die Ladungsträgerkonzentration nimmt durch den zweiten Heizschritt

gegenüber dem ersten von $5 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ auf $2 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ ab; die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt von $42,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $5,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Neben dieser deutlichen Veränderung in μ_H von fast einer Größenordnung ändert sich auch das temperaturabhängige Verhalten: Nach dem ersten Ausheizschritt zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeit eine Abnahme mit steigender Temperatur; nach dem zweiten Ausheizschritt steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit hingegen mit der Temperatur. Eine Temperaturaktivierung der Beweglichkeit ($\frac{d\mu}{dT} > 0$), wie für Korngrenzstreuung erwartet, liegt folglich vor. Eine erste Vermutung legt demnach nahe, dass die Korngrenzstreuung zwischen den beiden gemessenen Ladungsträgerkonzentration ($5 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ und $2 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$) einsetzt bzw. relevant wird.

In einer weiteren temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messung wurde der Temperatureinfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit bei 600°C untersucht. Hierzu wurde nochmal eine p_{O_2} -abhängige Relaxationsmessung durchgeführt. Nach Equilibrierung der Proben wurde die Temperatur kurz auf 610°C angehoben und auf 590°C abgesenkt. In Abbildung 8.7 sind die Änderungen der Ladungsträgerbeweglichkeit in Form von $\Delta\mu_H (610^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C})$ und $\Delta\mu_H (600^\circ\text{C} - 590^\circ\text{C})$ gegenüber der Ladungsträgerbeweglichkeit bei 600°C $\mu_H (600^\circ\text{C})$ aufgetragen. Zudem ist die bei 600°C bestimmte Ladungsträgerkonzentration $n_H (600^\circ\text{C})$ gezeigt. Diese Auftragung stellt klar heraus, dass die Temperaturaktivierung mit steigendem n_H und steigendem μ_H abnimmt.

Diese beiden temperaturabhängigen Messungen liefern erste Erkenntnisse über die Ursache der Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit p_{O_2} . In dem betreffenden n_H -Bereich nimmt die Bedeutung der Korngrenzstreuung merklich zu: Bei $5 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ liegt noch ein negativer Zusammenhang zwischen μ_H und T vor: $\frac{d\mu}{dT} < 0$; bei $2 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ ist er bereits deutlich positiv: $\frac{d\mu}{dT} > 0$. Interessanterweise jedoch zeigt die p_{O_2} -abhängige Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit von ITO₁₀ (siehe Abbildung 8.4) auch eine Abnahme von μ_H mit p_{O_2} bzw. n_H , und das, obwohl die Ladungsträgerkonzentration um etwa eine Größenordnung höher ist. Dass diese Beobachtungen ebenfalls mit einer Erklärung über Korngrenzstreuung kompatibel sind, wird in den Abschnitten 10.1.3, 10.3 und 10.5 beschrieben und ist auf die Sn-Segregation zurückzuführen.

8.3 Literaturvergleich und Diskussion

Die angefertigten Brouwer-Diagramme zeigen Steigungen $1/m$, die viel flacher, bzw. m -Werte, die viel größer sind als erwartet (siehe Tabelle 8.1 und Abbildungen 8.2 und 8.5). Wie im Einführungsteil dieses Abschnitts dargestellt, wird für undotiertes In_2O_3 ein $m = 6$ erwartet bei zugrunde liegendem $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Defektmechanismus. Für ITO hingegen wird bei hohen Dotierkonzentrationen und Sauerstoffdrücken $m = 8$ prophezeit. Die hier gefundenen Werte aus Leitfähigkeitsmessungen zeigen m_σ -Werte von 8,1 bis 14,7. Hierbei wurden die niedrigsten m_σ -Werte für ZIO₁ gefunden, m_σ für In_2O_3 beträgt 9,0–11,1 und für ITO₁₀ 11,9–14,7. Mittels Hall-Effekt-Relaxationsmessungen wurde erkannt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht konstant ist, sondern abnimmt mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration. Die m_H -Werte fielen aus diesem Grund noch größer aus als die m_σ -Werte. Sie betragen etwa 15–17.

Um diese unvorhergesehenen Ergebnisse besser bewerten und einordnen zu können, sollen nun die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse ausführlich vorgestellt werden. Die Übersichtstabelle 8.2 gibt an, wie sich die experimentellen Details der unterschiedlichen Arbeiten gestalten: Probenform, Material, Sauerstoffpartialdruckbereich der Messung, Temperatur und der Wert für m_σ sind angegeben. Die Ergebnisse werden nach Materialien sortiert in der Reihenfolge In_2O_3 , ITO und ZIO vorgestellt.

In_2O_3

Erste p_{O_2} -Relaxationen wurden von Rupprecht 1954 an In_2O_3 -Schichten gemessen [23]. Rupprecht beobachtet ausschließlich für Temperaturen oberhalb von 580°C reproduzierbare Ergebnisse. Die Steigung beträgt 0,19 ($m_\sigma = 5,3$), was in etwa $1/m_\sigma = 3/16$ entspricht und von Rupprecht deswegen auf einen Defektmechanismus mit interstitiellen Indiumatomen zurückgeführt wird (siehe Gleichungen 3.1b und 3.3b).

Von de Wit wurden von In_2O_3 bei hohen Temperaturen umfangreiche Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften durchgeführt sowie thermogravimetrische Analysen angefertigt [24, 59, 219]. De Wit misst keramische In_2O_3 -Pellets p_{O_2} -abhängig bei 800°C [24]; hier ist die Angabe des verwendeten Sauerstoffpartialdruckbereichs jedoch ungenau (Minimum unklar, Maximum bei 1 atm). Es werden insgesamt drei unterschiedliche Proben charakterisiert und die Steigung zu $0,16 \pm 0,02$ für alle drei Proben angegeben. Die Autoren schließen auf einen Sauerstoffvakanzmechanismus. Diese Angabe ist allerdings fragwürdig, da die in der Veröffentlichung eingezeichneten Geraden unterschiedliche Steigungen aufweisen. Bei den von de Wit aufgetragenen stationären Leitfähigkeiten wird, wie auch in der vorliegenden Arbeit, die Tendenz einer betragsmäßig zunehmenden Steigung mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck gefunden.

Von Sasaki wurde ausgiebig das Mischsystem In_2O_3 – ZrO_2 untersucht [60, 218]. Isotherme Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen von undotiertem Indiumoxid (keramische Pellets) bei 1000°C , 1150°C bzw. 1300°C zeigen m_σ -Werte von 6,0 bis 9,1. Trotz der Variation in m_σ schließt Sasaki auf einen Sauerstoffvakanzmechanismus.

Bak *et al.* messen an kathodenzerstäubten In_2O_3 -Dünnschichten die p_{O_2} -abhängige Leitfähigkeitsrelaxation als Funktion der Temperatur [25]. Erst oberhalb von 575°C lassen sich stabile Gleichgewichtszustände einstellen. In den Brouwer-Diagrammen ist m_σ von der Messtemperatur abhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab von $m_\sigma = 8,7$ bei 575°C auf $m_\sigma = 6,0$ bei 845°C . Eine Begründung hierfür sowie Schlüsse auf Defektmechanismen werden nicht angeführt.

Ohya *et al.* führen an keramischen In_2O_3 -Pellets bei 800°C , bzw. 850°C Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen über einen großen p_{O_2} -Bereich durch und weisen zudem die Reversibilität dieser Messungen nach [26]. Die beiden für m_σ bestimmten Werte betragen 9,9 und 10,8. Die Autoren entwickeln ein neues Defektmodell, welches die Bildung von Defektassoziaten der Form $(\text{In}_i^{\bullet\bullet}\text{O}_i'')^\bullet$ beinhaltet. Mit diesem Defektmodell wäre $m = 8$ zu erwarten, was jedoch ebenfalls nicht mit den gemessenen Werten übereinstimmt und daher fraglich ist.

Tabelle 8.2: Übersicht von Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an In_2O_3 , ITO und ZIO in der Literatur. Es ist angegeben, ob die Proben als keramisches Pellet oder Schicht vorlagen. In Klammern ist angezeigt, ob die Schichten durch Oxidation eines In-Films (O), Kathodenzerstäubung (S) oder Spraypyrolyse (SP) hergestellt wurden. Die Bezeichnung „nano“ bezieht sich auf ein nanokristallines Pellet. Des Weiteren sind der Sauerstoffpartialdruckbereich p_{O_2} , die Messtemperatur T sowie der Exponent der p_{O_2} -Abhängigkeit $1/m_\sigma$ und dessen Kehrwert angegeben. Die Probe von Frank und Köstlin wurde von 500 °C auf Raumtemperatur abgekühlt und bei Raumtemperatur gemessen (Markierung mit *). Die Datensätze von Körber und Wachau wurden erneut ausgewertet (siehe Text); das zugehörige Ergebnis ist in Klammern angegeben.

Probe	Material	$\log(p_{\text{O}_2}/[\text{Pa}])$	T [°C]	$1/m_\sigma$	m_σ	Autor
Schicht (O)	In_2O_3	1 → 5	730	0,190	5,3	Rupprecht [23]
Schicht (S)	In_2O_3	1 → 5	575–845	0,115–0,167	6,0–8,7	Bak <i>et al.</i> [25]
Schicht (S)	In_2O_3	0 → 5	600	0,163 (0,141)	6,1 (7,1)	Körber, Wachau [19, 27]
Pellet	In_2O_3	n. a. → 5	800	0,166	6,0	de Wit [24]
Pellet	In_2O_3	–11 → 5	800–850	0,093–0,101	9,9–10,8	Ohya <i>et al.</i> [26]
Pellet	In_2O_3	1 → 5	1000–1300	0,110–0,167	6,0–9,1	Sasaki [60, 218]
Pellet	ITO	–11 → 5	800–850	≈ 0		Ohya <i>et al.</i> [26]
Pellet (nano)	ITO	–9 → 5	500	0,125	8,0	Hwang <i>et al.</i> [81, 82]
Pellet	ITO	–9 → 5	800	$< 0,125$	> 8	Hwang <i>et al.</i> [81]
Schicht (SP)	ITO	–20 → 5	500*	0,125*	8,0*	Frank und Köstlin [80]
Schicht (S)	ITO	0 → 5	600	0,128 (0,108)	7,8 (9,3)	Körber, Wachau [19, 27]
Pellet	ZIO	1 → 5	1000–1300	0,061–0,127	7,9–16,4	Sasaki [60, 218, 220]

Von Körber wurden Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an epitaktischen In_2O_3 -Schichten an der Northwestern University (Evanston, USA) in der Arbeitsgruppe von T. O. Mason angefertigt [19, 22, 27] und aus dem Brouwer-Diagramm $m_\sigma = 6$ erhalten. Die zugehörige Messung ist in Abbildung A.10 dargestellt inklusive des transienten Verhaltens der Leitfähigkeit. Die Messung wurde Drift-korrigiert. Für die Auswertung wurde von Körber und Wachau der bei $p_{\text{O}_2} = 10^0$ Pa abgelesene Leitfähigkeitswert verwendet, obwohl kein Gleichgewichtszustand vorlag (siehe vergrößerter Ausschnitt). Wird dieser Messpunkt für die Auswertung im Brouwer-Diagramm vernachlässigt, so beträgt m_σ nicht mehr 6, sondern 7.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die aus der Literatur bekannten m_σ -Werte der Brouwer-Diagramme für undotiertes In_2O_3 zwischen 5,3 und 10,8 variieren. Der erwartete Wert von $m_\sigma = 6$ wird demnach keinesfalls immer und eindeutig bestimmt, wie suggeriert wird. Hierbei treten keine systematischen Unterschiede zwischen den Probendarreichungsformen (Schicht oder keramisches Pellet) auf. Die Ergebnisse dieser Arbeit befinden sich demnach im Bereich der Messergebnisse anderer Autoren.

ITO

Frank und Köstlin heizten verschieden stark Sn-dotierte In_2O_3 -Schichten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aus [80]. Die Proben wurden nach dem Abkühlen mit Hall-Effekt-Messungen charakterisiert. Es zeigte sich, dass sich für ausreichend hoch dotiertes ITO eine Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck mit $m = 8$ ergibt. Die Autoren begründen dies mit einer Kompensation der Sn-Dotanden durch den Einbau von interstitiellem Sauerstoff. Es wird die auf der Bildung von $(2\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet \text{O}_i'')^\times$ -Assoziaten beruhende Defekttheorie vorgestellt (siehe Grundlagen Abschnitt 3.4.1), welche weitverbreitet Anerkennung findet [20, 28, 44, 82, 221].

Hwang *et al.* führen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an keramischen ITO Pellets bei 800 °C und an nanokristallinen, ebenfalls zu Pellets gepresstem ITO bei 500 °C durch [81, 82, 222]. Für das nanokristalline ITO wird $m_\sigma = 8$ gefunden für Sauerstoffpartialdrücke größer 10^0 Pa. Für das keramische Volumenmaterial hingegen verhält sich die Steigung wesentlich flacher im Bereich hoher Drücke ($m_\sigma > 8$); die Autoren vermuten als Ursache eine Übersättigung der Probe mit Sn. Für niedrige Sauerstoffpartialdrücke kleiner 10^0 Pa ist die Leitfähigkeit beider Proben näherungsweise unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dies entspricht der Erwartung, da für kleine p_{O_2} alle Sn Atome ionisiert vorliegen und keine p_{O_2} -Abhängigkeit für diesen Bereich gegeben ist (siehe Abbildung 3.4 und [80, 81]). Auch Ohya *et al.* können dies bestätigen: Die Autoren messen unabhängig von p_{O_2} an ITO die gleiche Leitfähigkeit – auch für hohe p_{O_2} . Letzteres wird durch die niedrige Dotierung begründet, weshalb sich keine $(2\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet \text{O}_i'')^\times$ -Defektassoziate bilden.

Auch an epitaktischen, auf MgO gewachsenen ITO-Schichten wurden Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen von Körber durchgeführt [19, 27]. Der m_σ -Wert aus dem Brouwer-Diagramm beträgt 8. Die Messung ist in Abbildung A.11 dargestellt; analog zur Messung an In_2O_3 (siehe Abbildung A.10) wurden auch hier Leitfähigkeitswerte für die Auswertung verwendet, die nicht

im Gleichgewichtszustand abgelesen wurden (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung A.11 für p_{O_2} ungefähr 10^0 Pa und 10^2 Pa). Die resultierende Steigung unter Ausschluss der zwei kritischen Messpunkte ist kleiner als $1/8$.

Für die p_{O_2} -abhängige Leitfähigkeit von ITO ergibt sich aus dem Literaturvergleich insgesamt, dass für niedrige Sauerstoffpartialdrücke die Leitfähigkeit unabhängig ist von p_{O_2} und dass für hohe p_{O_2} eine Korrelation mit $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m_\sigma}$ mit $m_\sigma \geq 8$ vorliegt.

ZIO

Sasaki schildert in seiner Dissertation ausgiebig Untersuchungen am In_2O_3 - ZrO_2 -Phasensystem und analysiert die elektrischen und ionischen Eigenschaften [60, 218]. Sauerstoffpartialdruck-abhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an Proben, die mit 2,5 Mol-% ZrO_2 dotiert sind und ausschließlich eine In_2O_3 -Phase aufweisen, zeigten m_σ -Werte zwischen 7,9 und 16,4 im Brouwer-Diagramm. Auch bei Sasaki nimmt m_σ mit abnehmendem p_{O_2} ab. Zwischen den beiden sauerstoffreichsten Messpunkten (0,21 atm und 1 atm) beträgt $m_\sigma = 7,9$. Dies wird zudem noch an anderen stärker und schwächer Zr-dotierten Proben beobachtet. Sasaki formuliert für ZIO aus diesem Grund für hohe p_{O_2} einen der Defektassoziatbildung von $(2\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet \text{O}_i'')^\times$ analogen Mechanismus mit $(2\text{Zr}_{\text{In}}^\bullet \text{O}_i'')^\times$ -Defektassoziaten, um $m_\sigma \approx 8$ zu erklären.

Diskussion

Der aus Theorie und einigen experimentellen Untersuchungen erwartete Zusammenhang von Sauerstoffpartialdruck und Leitfähigkeit für **undotiertes Indiumoxid** entspricht einer Abhängigkeit der Form $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$. Hierbei wird die Ladungsträgerkonzentration durch die Defektbildung von Sauerstoffvakanzten gesteuert. In der Literatur wird der Sauerstoffaustausch meist durch Messung der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und hinreichend hohen Temperaturen analysiert. Entgegen dieser Erwartung zeigten die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen $m_\sigma > 6$ (siehe Tabelle 8.1). Erstmals konnten in dieser Arbeit zusätzlich zu den Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen auch Hall-Effekt-Relaxationsmessungen durchgeführt werden. Mittels dieser Messungen konnte überprüft werden, ob die Ladungsträgerbeweglichkeit wirklich – wie bisher immer angenommen wurde – unveränderlich ist. Dies konnte nicht bestätigt werden: Die Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt eine Änderung um über 40 % über den hier gemessenen p_{O_2} -Bereich und nimmt ab mit zunehmendem p_{O_2} und abnehmender Ladungsträgerkonzentration. Aus diesem Grund liegt das sich ergebende m_H mit 16 noch weiter von der Erwartung weg als m_σ .

Eine genaue Betrachtung der Literaturergebnisse zu p_{O_2} -abhängigen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen zeigt überraschenderweise Varianzen in den von den Autoren aus den Brouwer-Diagrammen abgelesenen Werten für m_σ (siehe Abschnitt 8.3 und Tabelle 8.2). Es wird durchaus auch $m_\sigma = 6$ gemessen [19, 24, 25, 60], doch sind die Ergebnisse keinesfalls so eindeutig, wie teilweise suggeriert wird. So messen Sasaki [60, 218] und Bak *et al.* [25] auch $m_\sigma > 6$ in Abhängigkeit von der Temperatur [25, 218] und des Sauerstoffpartialdruckes [218]. Die gefundenen

m_σ -Werte von Ohya *et al.* sind mit 9,9–10,8 die höchsten und stimmen gut mit den hier gefundenen überein.

Leider wird mit Ausnahme von Bak *et al.* [25] in keiner Veröffentlichung das transiente Leitfähigkeitsverhalten gezeigt. Aus diesem Grund ist nicht nachvollziehbar, wie sich die in den Brouwer-Diagrammen aufgetragenen Datenpunkte aus den gemessenen Rohdaten ergeben, ob die Proben einen Gleichgewichtszustand erlangten und wie lange equilibriert wurde.

Eine Ursache für die von den Erwartungen auftretenden Abweichungen im Relaxationsverhalten der Leitfähigkeit könnten Oberflächeneffekte sein. Bei der Chemisorption von Spezies aus der Gasphase kann Ladung auf die Probenoberfläche transferiert werden. Die daraus resultierende Bandverbiegung kann zu einer Anreicherung (Energiebänder biegen nach unten an der Oberfläche) bzw. einer Verarmung (Energiebänder biegen nach oben an der Oberfläche) von Ladungsträgern führen. Insbesondere für dünne Schichten wäre aufgrund des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ein Einfluss einer Bandverbiegung auf die Gesamtladungsträgerkonzentration zu vermuten. Dies könnte eine Erklärung dafür liefern, dass Dünnschichtproben wesentlich höhere Leitfähigkeiten aufweisen als Volumenproben und Einkristalle [22]. Diese Problematik wurde von Wachau mittels MATLAB-Simulationen untersucht durch Berechnungen der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Bandverbiegung [19]. Es zeigte sich jedoch, dass selbst bei Annahme einer vergleichsweise großen Bandverbiegung von 0,5 eV bei Schichtdicken größer 200 nm kaum ein Einfluss auf die Leitfähigkeit vorliegt. Dies wird gestützt durch eine schichtdickenabhängige In_2O_3 -Messreihe, die keine Korrelation zwischen Ladungsträgerkonzentration und Schichtdicke zeigt (siehe Abbildung A.1).

Ein Vergleich der Leitfähigkeiten der untersuchten In_2O_3 -Proben bei ähnlichen Messbedingungen (p_{O_2} etwa 10^4 Pa bis 10^5 Pa, Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1000 °C, Literatur und diese Arbeit) zeigt, dass diese zwischen 0,5 S/cm und 100 S/cm variiert. Hierbei ist keine Systematik zwischen der Probenform (keramisches Pellet oder Dünnschicht) erkennbar. Dies gibt einen weiteren Hinweis, dass Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind. Ein anderer Aspekt, der zu den unterschiedlichen Leitfähigkeiten führen könnte, ist die Verunreinigung der Proben durch Akzeptoren im Fall der niedrigen Leitfähigkeiten bzw. Donatoren im Fall der hohen Leitfähigkeiten. Bereits die Zugabe niedriger Dotier- bzw. Verunreinigungskonzentrationen kann das Sauerstoffaustauschverhalten deutlich beeinflussen. Ohya *et al.* zeigten, dass durch eine Zugabe von 100 ppm Sn – was deutlich weniger ist als die sonst üblichen Dotierkonzentrationen – die Steigung im Brouwer-Diagramm wesentlich flacher, fast konstant wird [26]. In dieser Arbeit wurden von den Proben direkt nach der Deposition *in-situ* XP-Übersichtsspektren angefertigt. In diesen waren keine Verunreinigungen erkennbar. Jedoch wären mittels XPS Verunreinigungen in der Größenordnung wie von Ohya *et al.* [26] beschrieben bei homogener Verteilung nicht messbar gewesen.

Auch für **ITO** entsprechen die gefundenen m_σ -Werte aus dem Brouwer-Diagramm nicht dem Wert aus Frank und Köstlins $(2\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet \text{O}_i^{\prime\prime})^\times$ -Theorie mit $m_\sigma = 8$ für hohe Dotierkonzentrationen und Sauerstoffpartialdrücke [80]. Für niedrige p_{O_2} hingegen sollte die Ladungsträgerkonzentration unabhängig von p_{O_2} sein, da alle Sn-Atome ionisiert sind; die Steigung im Brouwer-Diagramm

sollte demnach null betragen. Exemplarisch ist dies in einem von Hwang *et al.* berechneten Brouwer-Diagramm gezeigt (siehe Abbildung 3.4, [81]). Hwang *et al.* können dies auch experimentell bestätigen: Für die von ihnen charakterisierte ITO-Volumenprobe ist sowohl der konstante Bereich II als auch der Übergang zu Bereich III zu beobachten. Der Bereich III, in dem die $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}$ Defektassoziatbildung dominant ist, ist jedoch nur schwach ausgebildet und liegt tendenziell bei $p_{\text{O}_2} > 10^5$ Pa. Generell ist dieser Übergangsbereich von der Dotierkonzentration und der Temperatur abhängig [61, 81].

Die hier durchgeführten Messungen zeigen für m_{σ} mit 12–15 wesentlich größere Werte; auch hier ist m_{H} mit 17 nochmals größer (siehe Tabelle 8.1). Es wird an den p_{O_2} -Randbereichen weder ein konstanter Leitfähigkeitswert (niedrige p_{O_2} , Bereich II) noch $m = 8$ beobachtet (hohe p_{O_2} , Bereich III). Jedoch nimmt m mit steigendem p_{O_2} ab bzw. die negative Steigung im Brouwer-Diagramm nimmt zu. Von Ágoston wurden DFT-Rechnungen zur Elektronenkonzentration in ITO in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und des Sauerstoffpartialdruckes für 600 °C durchgeführt [61, 223]. Kompensierende $\text{O}_i^{\prime\prime}$ -Defekte treten im betrachteten p_{O_2} -Bereich (10^{-15} Pa bis 10^5 Pa) erst in ITO mit Sn-Dotierkonzentrationen größer $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ auf. Im hier charakterisierten ITO_{10} entspricht die theoretische Dotierkonzentration etwa $2 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$. In der Brouwer-Auftragung von Ágoston für diese Dotierung (und niedrigere Dotierungen) beträgt m in etwa 20 und ist damit deutlich größer als die von Frank und Köstlin formulierte Abhängigkeit mit $m = 8$. Die Berechnungen von Ágoston berücksichtigen hierbei die Defektbildungsenthalpien sowie die mögliche Anzahl an Defektplätzen in der Kristallstruktur. Das darüber gefundene Brouwer-Diagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem hier gemessenen.

Ein zusammenfassendes Fazit wird im übernächsten Abschnitt 8.5 im Anschluss an die Betrachtung der Kinetik des Sauerstoffaustauschs gegeben.

8.4 Kinetik

Die chemischen Diffusionskoeffizienten D_{O}^{C} für Sauerstoff in In_2O_3 und ITO_{10} wurden in dieser Arbeit, wie in den Arbeiten von Maier [8] und Körber [27] beschrieben, bestimmt. Details können in den genannten Arbeiten nachgelesen werden. Bei der von den Autoren vorgestellten Methode wird die Relaxationszeit τ_{diff} aus der Auftragung der normierten Leitfähigkeitsänderung gegenüber der Zeit bestimmt. Voraussetzungen für eine Bestimmung der chemischen Diffusionskoeffizienten aus einer Leitfähigkeitsänderung sind eine konstante Ladungsträgerbeweglichkeit und eine p_{O_2} -Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Außerdem muss die Relaxation der Ladungsträgerkonzentration durch die Diffusion bestimmt sein – Oberflächenreaktionen, wie zum Beispiel die Adsorption der O-Spezies, müssen dafür hinreichend schnell sein. In den Vorgängerarbeiten wurde stets die Annahme gemacht, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant ist. In dieser Arbeit kann erstmals direkt die Ladungsträgerkonzentration für die Auswertung verwendet werden. Aus der Auftragung der normierten Ladungsträgerkonzentrationsänderung (siehe Abbildung 8.8 a)) kann die Zeitkonstante τ_{diff} aus der Steigung abgelesen werden. Über Gleichung 8.2 können daraus die Diffusionskoeffizienten D_{O}^{C} berechnet werden [8]:

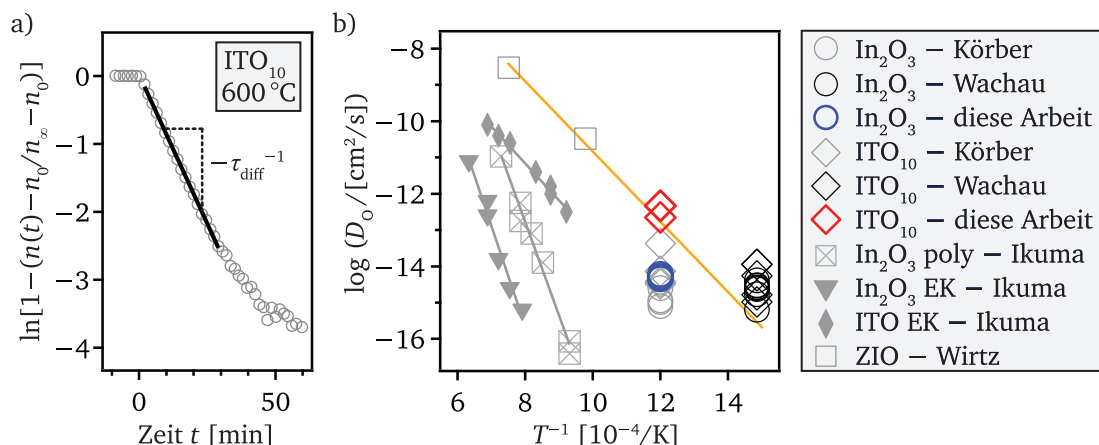


Abbildung 8.8: a) Zeitlicher Verlauf der normierten Ladungsträgerkonzentrationsänderung einer ITO₁₀-Probe nach einer p_{O_2} -Änderung von 10⁰ Pa auf 10¹ Pa zum Zeitpunkt $t = 0$. Aus der Steigung der gefitteten Geraden kann die Zeitkonstante τ_{diff} abgelesen werden und mit Gleichung 8.2 wird daraus der chemische Diffusionskoeffizient D_0^{C} berechnet. b) Experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten (chemische Diffusionskoeffizienten D_0^{C} sowie Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_0^{\text{S*}}$) aus der Literatur, Vorgängerarbeiten und dieser Arbeit. Die aus den Vorgängerarbeiten von Körber und Wachau stammenden Daten für kathodenzerstäubte Dünnschichtproben resultieren aus Relaxationsmessungen an Atmosphärendruck bei 600 °C (Körber [27]) bzw. bei niedrigen Drücken bei 400 °C (Wachau [19]). Wirtz und Takiar [16] bestimmten an polykristallinem Zr-dotiertem In₂O₃ ebenfalls chemische Diffusionskoeffizienten. Die von Ikuma *et al.* an In₂O₃-Pulver (poly) [17] und In₂O₃- und ITO-Einkristallen (EK) [18] bestimmten Diffusionskoeffizienten entstammen Tracer-Diffusionsexperimenten. Die durchgezogene, orangefarbene Linie dient als Orientierung.

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{d^2}{\pi^2 \cdot D_0^{\text{C}}} \quad (8.2)$$

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte aus den Daten der in den Abbildungen 8.3 und 8.4 gezeigten Messungen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 8.8 b) vergleichend zu Diffusionskoeffizienten aus Vorgängerarbeiten und Literatur präsentiert. Die hier bestimmten Diffusionskoeffizienten für In₂O₃ und ITO₁₀ betragen etwa $5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Sie sind somit etwas höher als die von Körber ebenfalls bei 600 °C und Atmosphärendruck bestimmten Diffusionskoeffizienten [27]. Bei Körber sind ebenfalls die Diffusionskoeffizienten von ITO₁₀ höher als von undotiertem In₂O₃, allerdings ist der relative Unterschied etwas kleiner als der in dieser Arbeit gemessene. Bei den von Wachau bei 400 °C und niedrigen Drücken ermittelten Diffusionskoeffizienten ist ein Unterschied zwischen ITO₁₀ und In₂O₃ kaum merklich [19].

Wirtz und Takiar bestimmten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von In₂O₃, indem sie den Ionenstrom durch eine Probe maßen, welche an Ober- und Unterseite unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ausgesetzt wurde [16]. Die verwendeten Proben wiesen eine Dotierung mit etwa 1 Gew.-% ZrO₂ auf. Eine Extrapolation ihrer Datenpunkte deutet trotz unterschiedlicher Messmethoden auf eine gute Übereinstimmung mit den hier bestimmten Diffusionskoeffizienten hin, insbesondere für ITO₁₀ (orangefarbene Linie in Abbildung 8.8). Tracer-Diffusionsexperimente mit ¹⁸O wurden sowohl an In₂O₃-Pulver als auch an In₂O₃- und ITO-Einkristallen von Ikuma *et al.*

veröffentlicht [17, 18]. Die durch diese Methode bestimmten Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_{\text{O}}^{\text{S}*}$ sind wesentlich geringer als die hier bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten, was aufgrund des Fehlens eines chemischen Gradienten zu erwarten ist. Dennoch lassen sich hieraus interessante Erkenntnisse ziehen: Ein Vergleich von $D_{\text{O}}^{\text{S}*}$ der Sn-dotierten und der undotierten In_2O_3 -Einkristalle zeigt, dass erstere um mindestens zwei Größenordnungen höher sind. Die Autoren begründen dies mit einem höheren Anteil an interstitiellem Sauerstoff in ITO gegenüber In_2O_3 .

Die hier bestimmten sowie die aus der Literatur stammenden Ergebnisse können mit den berechneten Diffusionskoeffizienten von Ágoston nicht direkt verglichen werden, da es sich bei den berechneten um Selbstdiffusionskoeffizienten D_{O}^{S} handelt und bei den gemessenen um chemische Diffusionskoeffizienten D_{O}^{C} bzw. *Tracer*-Diffusionskoeffizienten $D_{\text{O}}^{\text{S}*}$. Doch der Einfluss der Dotierung (und damit der Ladungsträgerkonzentration) betrifft alle Diffusionskoeffizienten gleichermaßen: Den Rechnungen zufolge nimmt D_{O}^{S} mit steigender Ladungsträgerkonzentration zu (siehe Abbildung 3.6). Ursache hierfür ist die mit der Ladungsträgerkonzentration ansteigende Defektkonzentration des interstitiellen Sauerstoffs $[\text{O}_i'']^2$. Über Gleichung 3.10 fließt die Defektkonzentration in den Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff D_{O}^{S} ein; dieser steigt bei vernachlässigbarer $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ -Konzentration proportional zu $[\text{O}_i'']$ an. Die hier gemessenen In_2O_3 - und ITO_{10} -Schichten weisen bei 600 °C Ladungsträgerkonzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ bzw. $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ auf, die Diffusionskoeffizienten weichen um zwei Größenordnungen voneinander ab. Ágostons Berechnungen zufolge müssten für diese Ladungsträgerkonzentrationen die Diffusionskoeffizienten um eine Größenordnung abweichen, was insgesamt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

Analog zu einer Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Dotierung sollte ebenfalls eine Korrelation des Diffusionskoeffizienten mit dem Sauerstoffpartialdruck beobachtet werden, da die Defektkonzentration eine p_{O_2} -Abhängigkeit aufweist. Diese Korrelation konnte jedoch sowohl in dieser Arbeit als auch in den Arbeiten von Wachau [19] und Körber [27] nicht festgestellt werden. Aus den Messungen von Wirtz und Takiar geht jedoch eine entsprechende Beziehung hervor [16].

8.5 Zusammenfassung

Erstmals werden in dieser Arbeit p_{O_2} -abhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessungen an dotierten In_2O_3 -Schichten durchgeführt. Über diese konnte festgestellt werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht konstant ist, sondern eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bzw. der Ladungsträgerkonzentration darstellt. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck nimmt die Ladungsträgerkonzentration ab. Sowohl aus den Relaxationsmessungen der Leitfähigkeit als auch aus denen des Hall-Effekts ist die gemessene p_{O_2} -Abhängigkeit nicht so stark wie erwartet. Für In_2O_3 sind sowohl m_{σ} und m_{H} größer als 6, für ITO größer als 8. Außerdem ist $m_{\text{H}} > m_{\sigma}$ auf-

² Die Defektkonzentration ist nach Gleichung 2.8 über die Defektbildungsenthalpie von der Lage des Fermi-niveaus abhängig.

grund der Abnahme von μ_{H} mit n_{H} . Die Ergebnisse stimmen jedoch weitestgehend mit den Literaturdaten überein.

Ursache für die erhöhten m -Werte von In_2O_3 könnten Verunreinigungen der Proben sein und eine daraus sich ergebene Überlagerung mehrerer p_{O_2} -abhängiger Defektgleichgewichte. An dieser Stelle wären Messungen in Bezug auf die Zusammensetzung sinnvoll, wie zum Beispiel mit Sekundärionen-Massenspektrometrie.

Für ITO hingegen stimmen die gemessenen m_{H} -Werte gut mit den berechneten Werten von Ágoston überein, welche unter Einbeziehung der Defektbildungsenthalpien und Kristallstruktur ermittelt wurden [61, 223]. Frank und Köstlin [80] stand 1982 bei der Entwicklung ihrer Theorie zur Defektassoziatbildung dieses Wissen nicht zur Verfügung. Zudem fanden die ihrer Theorie zugrunde liegenden Messungen nicht *in-situ*, sondern nach dem Abkühlen der Proben bei Raumtemperatur statt. Insgesamt kann aus den von Ágoston berechneten und den hier gemessenen p_{O_2} -Abhängigkeiten demnach konkludiert werden, dass der Wert für m deutlich größer ist als 8.

Die Ursache für die beobachtete Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} mit p_{O_2} und n_{H} liegt in der Korngrenzstreuung. Mittels temperaturabhängiger Messungen der Beweglichkeit an undotiertem In_2O_3 konnte eine Veränderung der Einflüsse der Streumechanismen über den durch die Relaxation abgedeckten n_{H} -Bereich festgestellt werden. Mit abnehmendem n_{H} nimmt die Temperaturaktivierung von μ_{H} zu. Die Erklärung hierfür ist der steigende Einfluss der Korngrenzstreuung, bedingt durch eine zunehmende Barrierenhöhe E_{B} (siehe hierfür auch Abschnitt 4.5 und Kapitel 10). Rätselhaft in diesem Zusammenhang ist jedoch auf den ersten Blick, dass μ_{H} für ITO zwar eine schwächere, aber dennoch vergleichbare Temperaturabhängigkeit zeigt, trotz viel höherer Ladungsträgerkonzentration. Eine weitere Frage in diesem Kontext ist, warum dieser Effekt auch bei dem epitaktisch auf MgO gewachsenen In_2O_3 zu beobachten ist. Hier sollte von einer viel besseren Kristallinität der Schicht ausgegangen werden können [68, 224]. Ausführlichere Untersuchungen zur Korngrenzstreuung, auch im Hinblick auf die Morphologie und Korngröße der Schichten, sind an dieser Stelle wünschenswert. Als Ausblick zu diesen Fragestellungen kann an dieser Stelle vorweg genommen werden, dass auch in ITO_{10} bei hohen n_{H} die Streuung an Korngrenzen relevant ist (siehe Abbildung 10.1.3 und Abschnitt 10.5). Außerdem weisen auch die epitaktischen Schichten zahlreiche Korngrenzen auf, welche „qualitativ“ nicht anders sind als die der polykristallinen Schichten (siehe Abschnitte 9.1.2 und 9.1.3).

Alle in der Literatur vorgestellten Relaxationsmessungen wurden an polykristallinen Materialien (keramische Pellets oder Schichten) durchgeführt. Demnach wäre zu vermuten, dass bei allen Messungen die Korngrenzstreuung ebenfalls einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat und demnach die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht als konstant angenommen werden kann.

Der Vergleich der Messungen an auf Quarzglas bzw. MgO gewachsenen In_2O_3 -Schichten gibt bereits erste Hinweise auf die im vorhergehenden Kapitel 7 formulierte Frage, ob Textur bzw. ob Schichtspannungen den Sauerstoffaustausch beeinflussen. Die Ergebnisse weichen sowohl für die gemessenen μ_{H} und n_{H} , als auch für die Steigung im Brouwer-Diagramm nicht merklich

voneinander ab bzw. sind für die Steigung im Rahmen des Fehlers sogar übereinstimmend. Daher kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die genannten Aspekte keinen wesentlichen Einfluss haben.

Des Weiteren konnten die Diffusionskoeffizienten von In_2O_3 und ITO_{10} bestimmt werden. Hier liegt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Vorgängerarbeiten vor. Die Diffusionskoeffizienten für ITO_{10} sind im Vergleich zu In_2O_3 um zwei Größenordnungen größer, was durch die höhere O_i'' -Defektkonzentration bedingt ist und mit Berechnungen von Ágoston übereinstimmt.



9 Einfluss der Depositionsparameter und der Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften

In diesem Kapitel steht die Charakterisierung der nicht nachbehandelten Schichten mittels Hall-Effekt-Messungen und ergänzenden Methoden, wie Röntgenbeugung, Photoelektronenspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie, im Mittelpunkt. Hauptziel dabei ist, ein besseres Verständnis für Einflüsse auf die Ladungsträgerkonzentration und vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeit zu entwickeln. Die aus dem vorhergehenden Kapiteln 7 und 8 motivierten Fragen nach Unterschieden zwischen unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten, im Hinblick auf strukturelle Einflüsse und Streumechanismen, werden untersucht. Aus diesem Grund wird die Wirkung der Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas auf die Schichteigenschaften analysiert. Zudem werden die Dotiereinflüsse untersucht und Charakteristika undotierter In_2O_3 -Schichten mit denen von Sn-, Zr- bzw. H-dotierter Schichten (verschiedener Dotierkonzentrationen) verglichen.

Um das Ziel zu verdeutlichen, wird ein – zugegeben ziemlich ungewöhnlicher – Kapitelauftritt gewählt: Der wichtigste Graph wird zuerst gezeigt. Dies ist die Auftragung der Hall-Effekt-Messergebnisse in Form der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n_{H} , siehe Abbildungen 9.1 und 9.2. Die beiden Auftragungen sind, bis auf die farbliche Kodierung, identisch¹. Jeder Punkt stellt eine individuelle Probe dar, an welcher direkt im Anschluss an die Deposition – ohne Nachbehandlung – eine Hall-Effekt-Messung durchgeführt wurde. Die gemessenen Werte der Ladungsträgerkonzentrationen und der Ladungsträgerbeweglichkeiten decken einen großen Bereich ab. Der n_{H} -Bereich erstreckt sich über etwas mehr als vier Größenordnungen von 10^{17} 1/cm^3 bis 10^{21} 1/cm^3 , der μ_{H} -Bereich von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dabei ist nicht jeder Punkt dieses „Feldes“ experimentell erreichbar. Zu hohen μ_{H} -Werten hin wirkt die Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls begrenzend, welche von Preissler *et al.* [29] berechnet wurde und durch die durchgezogene Linie angezeigt ist. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen generell sehr klein ist. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration nimmt sie ebenfalls zu, bei etwa $n_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ durchläuft sie ein Maximum und nimmt zu hohen Ladungsträgerkonzentrationen wieder ab. Dieser Verlauf wurde für polykristalline TCO-Schichten unter anderem von Ellmer *et al.* beobachtet und gezeigt, dass dies typisch ist für Korngrenzstreuung [31, 154]. In den hier untersuchten Schichten nimmt die Korngrenzstreuung demnach für niedrige Ladungsträger-

¹ Die Farbkodierung in Abbildung 9.1 gibt die Dotierung (zusätzlich zur Symbolform) wieder, in Abbildung 9.2 spiegelt die Farbe den Sauerstoffanteil im Prozessgas wieder.

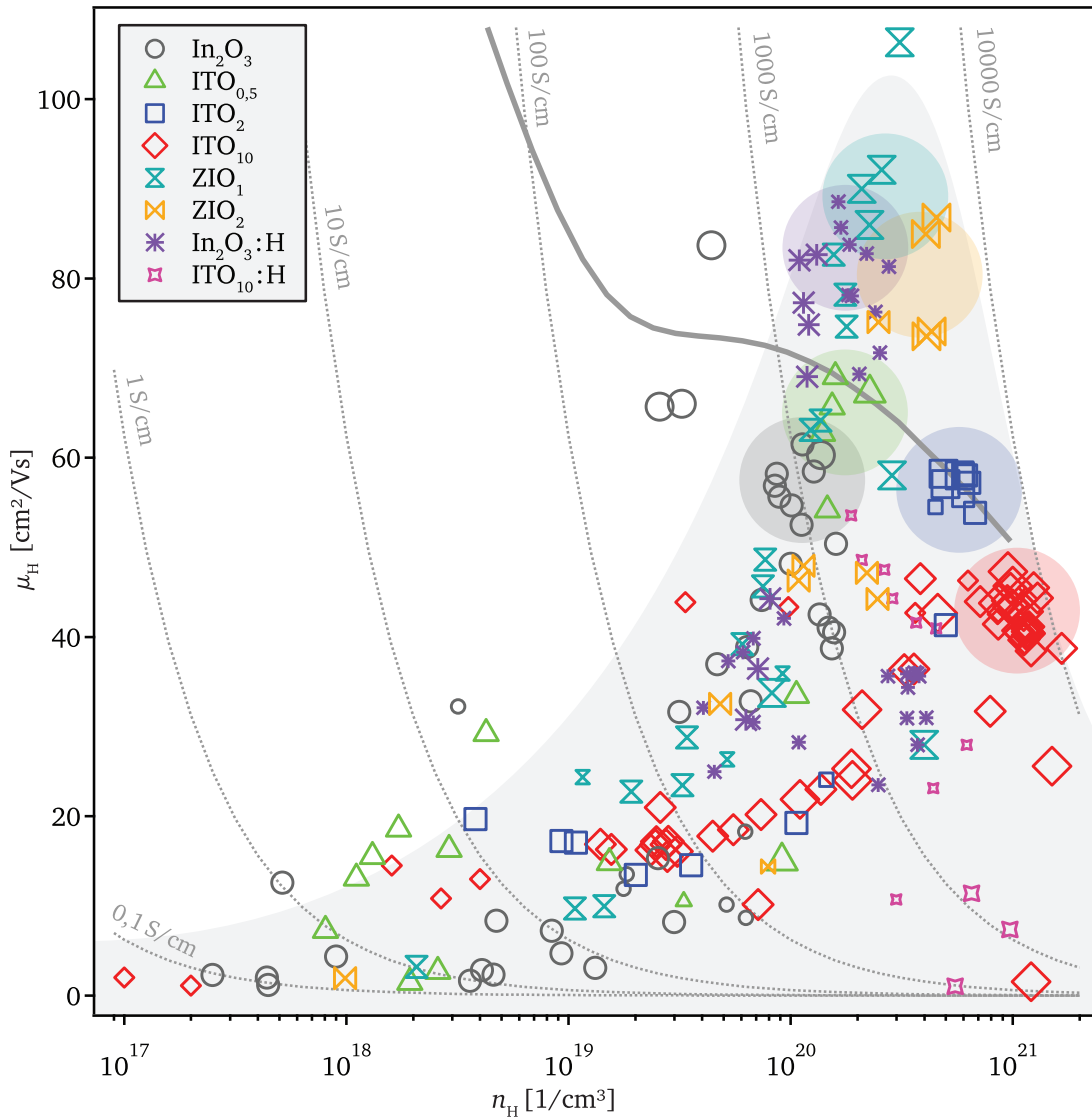


Abbildung 9.1: Hall-Effekt-Messergebnisse in Form der Darstellung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration n_H für polykristalline, auf Quarzglas abgeschiedene Dünnschichten. Die Schichten sind entweder undotiert, Sn-dotiert ($\text{ITO}_{0,5}$, ITO_2 und ITO_{10}), Zr-dotiert (ZIO_1 und ZIO_2) oder H-dotiert. (Die Materialabkürzungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.) Die Dotierung ist in der Symbolform sowie der Symbolfarbe kodiert. Große Symbole stehen für Substrattemperaturen über 400 °C, mittlere für 400 °C und kleine für unter 400 °C. Die mit Wasser abgeschiedenen Schichten wurden bei Raumtemperatur hergestellt und im Anschluss im Vakuum ausgeheizt – hier repräsentiert die Ausheiztemperatur die Symbolgröße (Verwendung der gleichen Temperaturbereiche wie für Substrattemperatur). Die durchgezogene Linie entspricht der für In_2O_3 -Einkristalle berechneten Ladungsträgerbeweglichkeit von Preissler für nicht parabolische Bänder, eine Ladungszahl $Z = 1$ und eine effektive Masse von $m_e^* = 0,3$ [29]. Die punktierten Linien zeigen an, wo gleiche Leitfähigkeit vorliegt.

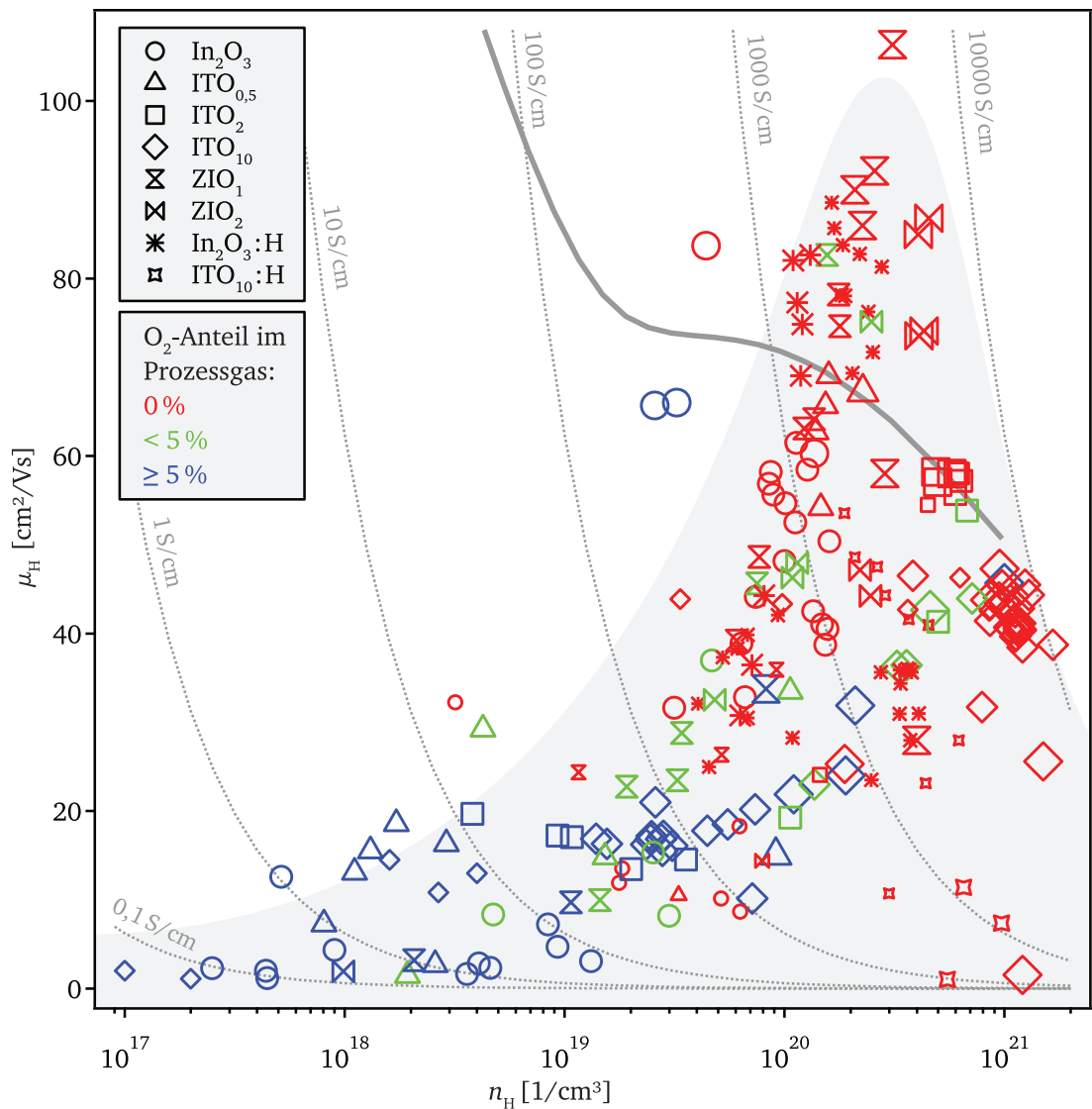


Abbildung 9.2: Diese Abbildung ist fast identisch zu Abbildung 9.1; hier kodiert die Farbe jedoch die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas. Schichten, die ohne Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas abgeschieden wurden, sind in Rot dargestellt. Symbole in Grün stellen einen Sauerstoffanteil bis fünf Prozent dar, Symbole in Blau stehen für fünf und mehr Prozent Sauerstoff.

Tabelle 9.1: Auflistung von Atomanteil und Kationenanteil der Dotierelemente der verschiedenen Targets, der theoretisch erreichbaren Ladungsträgerkonzentration bei vollständiger Ionisierung sowie der maximal experimentell erreichten Ladungsträgerkonzentration n_H .

Target	Atomanteil [%]	Kationenanteil [%]	theo. n [$1/\text{cm}^3$]	max. n_H [$1/\text{cm}^3$]
ITO _{0,5}	0,2	0,5	$1,4 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{20}$
ITO ₂	0,7	1,9	$5,7 \cdot 10^{20}$	$6,4 \cdot 10^{20}$
ITO ₁₀	3,7	9,3	$2,9 \cdot 10^{21}$	$1,2 \cdot 10^{21}$
ZIO ₁	0,4	1,1	$3,5 \cdot 10^{20}$	$3,0 \cdot 10^{20}$
ZIO ₂	0,9	2,2	$7,0 \cdot 10^{20}$	$4,4 \cdot 10^{20}$

gerkonzentrationen ($n_H < 10^{20} 1/\text{cm}^3$) eine über die anderen Streumechanismen vorherrschende Rolle ein.

Insgesamt ergeben sich Leitfähigkeiten zwischen 10^{-2} S/cm und knapp 10^4 S/cm . Hierbei fällt auf, dass die Proben mit den höchsten Leitfähigkeiten bei gleicher Dotierung sehr ähnliche μ_H - n_H -Wertepaare aufweisen. Dabei hat jede Dotiergruppe einen anderen Vorzugsbereich, in dem sich die Messpunkte statistisch anhäufen. Dies ist in Abbildung 9.1 farblich unterlegt. Die höchste Leitfähigkeit wird dabei von dem stark dotierten ITO₁₀ erreicht und ist vor allem auf die hohe Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit hingegen ist im Vergleich zu den anderen Dotierungen gering. Höchste Ladungsträgerbeweglichkeiten weisen die Zr- und H-dotierten Schichten auf, dabei ist die Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zu ITO₁₀ deutlich geringer. Ursächlich hierfür ist unter anderem die niedrigere nominelle Dotierung des Targets. Die Targetdotierung und die daraus zu erwartende theoretische Ladungsträgerkonzentration n ist der maximal gemessenen Ladungsträgerkonzentration n_H in Tabelle 9.1 gegenübergestellt und zeigt, dass für alle Dotierungen außer bei ZIO₂ und ITO₁₀ der gemessene Wert höher ist. Ursachen hierfür werden in diesem Kapitel diskutiert.

Die Symbolfarbe in Abbildung 9.2 zeigt an, ob in das Prozessgas bei der Deposition der Schichten kein (rot), wenig (bis fünf Prozent, grün) oder viel (ab einschließlich fünf Prozent, blau) Sauerstoff hinzugegeben wurde. Es ist direkt ersichtlich, dass das Zufügen von Sauerstoff zu einer Erniedrigung sowohl der Ladungsträgerkonzentration als auch der Ladungsträgerbeweglichkeit führt.

In den folgenden Abschnitten wird für das undotierte In₂O₃ sowie für die unterschiedlichen Dotierungen der Einfluss des Sauerstoffanteils und der Substrattemperatur auf Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit diskutiert. Hierbei werden die Unterschiede für die verschiedenen Dotierungen herausgearbeitet und es wird unter anderem analysiert, welche Dotierstoff-spezifischen Aspekte optimierend bzw. limitierend auf die Ladungsträgerbeweglichkeit wirken. Ergänzende Charakterisierungsmethoden für Untersuchungen struktureller und morphologischer Eigenschaften werden dabei einbezogen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden studentische Arbeiten betreut, denen Teile der hier gezeigten Daten entnommen sind. Von Noll wurde eine Bachelorarbeit zur Thematik „Elektrische und optische Charakterisierung von Zinn-dotiertem Indiumoxid“ angefertigt, welche sich mit

den Materialien In_2O_3 und ITO_{10} befasst [225]. Wardenga fertigte ein Forschungspraktikum zum Thema „Charakterisierung von RF-kathodenzerstäubtem Zinn-dotiertem Indiumoxid“ an, in dem das niedrig dotierte $\text{ITO}_{0,5}$ untersucht wurde [226]. In der Masterarbeit von Wardenga mit dem Titel „Charakterisierung von Zr- und H-dotierten In_2O_3 -Schichten, hergestellt durch Radiofrequenz Magnetron Kathodenzerstäubung“ wurden Zr- und H-dotiertes In_2O_3 in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschungen erstmals abgeschieden und charakterisiert [198].

9.1 Undotiertes In_2O_3

Als Ausgangsbasis für alle Diskussionen und Vergleiche dient das undotierte In_2O_3 . In den folgenden Abschnitten werden deshalb die Schichteigenschaften ausführlich charakterisiert.

9.1.1 Elektrische Eigenschaften

Zunächst wird der Einfluss der Depositionsparameter Sauerstoffanteil im Prozessgas sowie Substrattemperatur auf die Leitfähigkeit und die Hall-Größen untersucht. Alle anderen Depositionsparameter werden konstant gehalten. Genaue Angaben zu den Depositionsparametern finden sich in Abschnitt 5.2. Die Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind ausschließlich Datenpunkte für Proben dargestellt, welche bei einer Substrattemperatur von 400 °C mit variablem Sauerstoffanteil im Prozessgas abgeschieden wurden. Der untere Teil der Abbildung zeigt den Einfluss der Substrattemperatur für reduziert (keine Sauerstoffzugabe in das Prozessgas) und oxidiert (10 % O_2 im Prozessgas) abgeschiedene In_2O_3 -Schichten.

Die sich durch die Änderung des Sauerstoffanteils ergebenden elektrischen Leitfähigkeiten liegen zwischen 10^3 S/cm und 10^{-2} S/cm und variieren damit um etwa fünf Größenordnungen. Generell ist der Trend zu beobachten, dass ein steigender Sauerstoffanteil zu niedrigeren Leitfähigkeiten führt. Auffällig hierbei ist jedoch die Streuung der Leitfähigkeit für Proben mit vermeintlich gleichen Depositionsparametern. Die Streuung ist für Proben ohne Sauerstoffzugabe (Leitfähigkeit variiert um etwa eine Größenordnung) wesentlich geringer als für Proben mit 10 % Sauerstoff im Prozessgas (Variation um mehr als drei Größenordnungen). Um möglichst vergleichbare Proben für die Relaxationsexperimente verwenden zu können, wurden aus diesem Grund vier Substrate auf einem Probenhalter simultan beschichtet. Bei vier simultan abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten traten Variationen in der Leitfähigkeit von bis zu etwa einer Größenordnung auf (für unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedene Schichten zwischen $0,9 \text{ S/cm}$ und $6,5 \text{ S/cm}$). Mittels der Hall-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Abnahme der Leitfähigkeit durch Sauerstoffzugabe durch eine deutliche Abnahme der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit bedingt wird. Schon Sauerstoffanteile unter 2 % haben deutlichen Einfluss auf beide Größen. Bei vielen Proben mit kleinen Leitfähigkeiten ist eine verlässliche Hall-Messung allerdings nicht möglich. Dies liegt vermutlich an der zu geringen Beweglichkeit [227, 228]. Die beobachtete Streuung der Leitfähigkeitswerte von unter oxidierenden Bedingungen abgeschie-

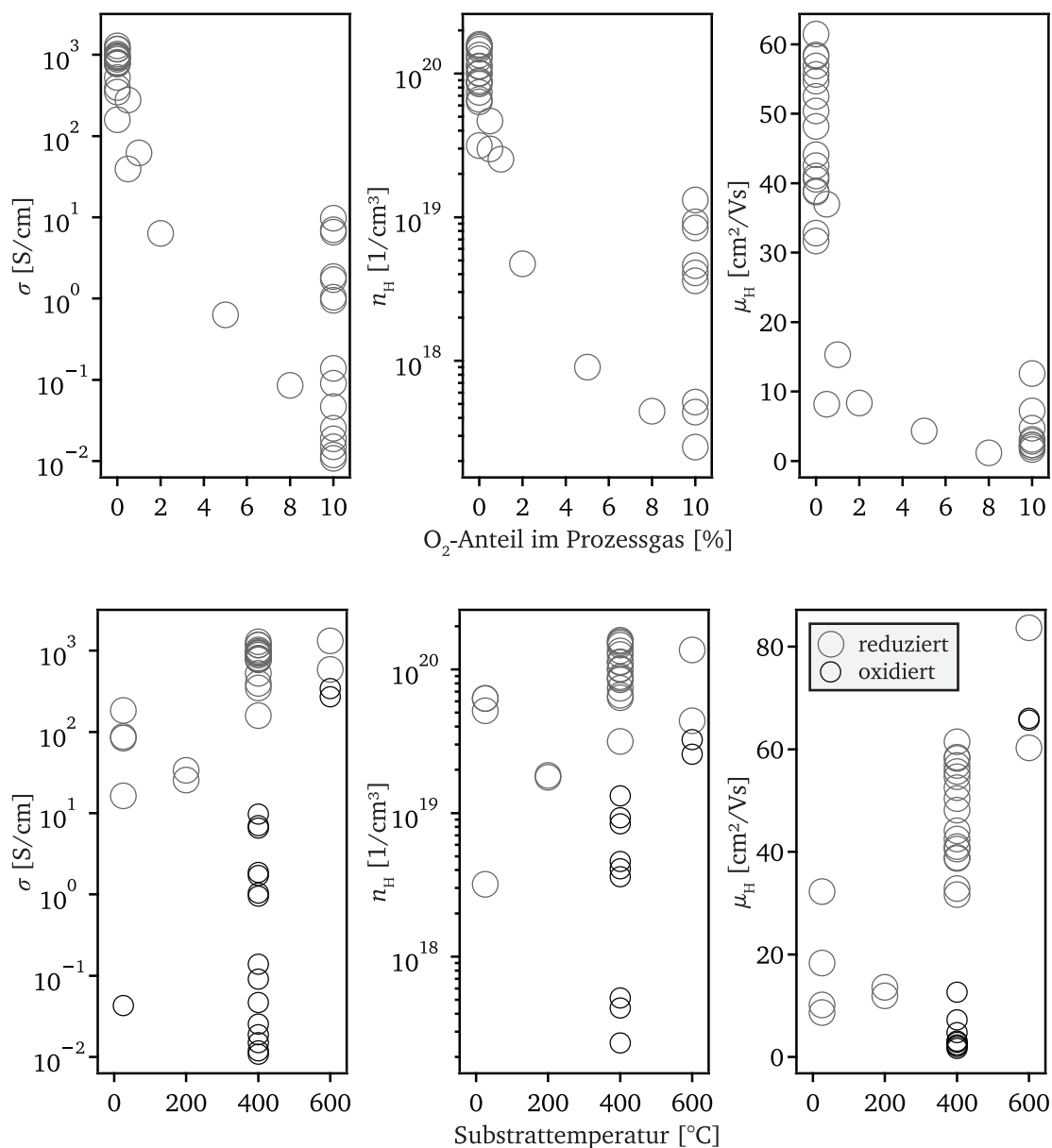


Abbildung 9.3: Oben: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H der In_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas bei der Abscheidung. Die Substrattemperatur bei der Deposition betrug 400 °C. Unten: σ , n_H und μ_H der In_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Es sind ausschließlich Ergebnisse für reduzierte (100 % Ar als Prozessgas) und oxidierte (90 % Ar/10 % O_2 als Prozessgas) Schichten dargestellt.

denen Schichten findet sich in beiden Größen, μ_H und n_H , wieder, wobei die Ladungsträgerkonzentration bereits im messbaren Bereich über mehr als eine Größenordnungen schwankt.

Auch durch die Wahl der Substrattemperatur kann die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen gesteuert werden (siehe Abbildung 9.3). Unabhängig von der gewählten Prozessgaszusammensetzung steigt die Leitfähigkeit (im Rahmen der Streuung) tendenziell mit steigender Substrattemperatur an. Die Zunahme der Leitfähigkeit wird sowohl durch einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration als auch der Ladungsträgerbeweglichkeit bewirkt. Besonders auffällig ist hierbei der extrem starke Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit für bei oxidierenden Bedingungen abgeschiedene Schichten von maximal $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf über $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Temperaturerhöhung von 400°C auf 600°C , der nur von einer vergleichsweise kleinen n_H -Zunahme begleitet wird.

Im Folgenden werden die Einflüsse der beiden Parameter Sauerstoffanteil und Substrattemperatur auf Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit separat diskutiert.

Ladungsträgerkonzentration n_H

Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Sauerstoffanteil bei der Deposition ist bekannt und tritt nicht nur für kathodenzerstäubte Schichten [147, 229] auf, sondern auch bei Verwendung anderer Depositionsmethoden wie PLD² [141, 230] und MBE [231]. Durch die Zugabe von Sauerstoff während des Depositionsprozesses kann mehr Sauerstoff in die Schicht eingebaut werden. Hierdurch wird eine Verschiebung des Defektgleichgewichts (siehe Gleichungen 3.1b und 3.1a) verursacht. Die Zugabe von Sauerstoff entspricht einer Änderung des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} in der Kammer, welche wiederum durch eine Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs η_{O} beschrieben werden kann. Auch durch die Substrattemperatur kann das chemische Potential η_{O} modifiziert werden: Mit steigender Temperatur sinkt η_{O} (vgl. Gleichung 3.12). Hierüber lässt sich die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bei zunehmender Substrattemperatur erklären. Eine Berechnung von η_{O} während des Schichtwachstums ist jedoch nicht möglich, da der Wachstumsprozess nicht im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft. Durch den Beschuss der Probe mit Sauerstoffionen können jedoch hohe, sogar positive η_{O} erreicht werden [209, 232]. Der Beschuss mit negativen Sauerstoffionen während der Deposition ist eine Besonderheit der Magnetron-Kathodenzerstäubung (siehe Abschnitt 5.1 in den Grundlagen). Durch den Potentialverlauf im Plasma werden an der Kathode sich bildende, negative Ionen auf die Probe beschleunigt und treffen dort mit vergleichsweise hohen Energien von bis zu mehreren 100 eV auf. Zum einen stört dies den Wachstumsprozess empfindlich durch die Bildung von Defekten, zum anderen verschiebt dies die Stöchiometrie der Probe zu Gunsten von Sauerstoff.

² Pulsed Laser Deposition

Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H

Die Messungen zeigen eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 9.3). Dieser Zusammenhang wird auch in der Literatur für polykristalline Schichten beobachtet [147, 154]. Für In_2O_3 -Einkristalle wird jedoch der gegenteilige Trend erwartet: Die Ladungsträgerbeweglichkeit eines Einkristalls nimmt zu mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration ([29], siehe Abbildungen 4.2 und 9.1). Es ist daher naheliegend, dass die in polykristallinen Materialien zusätzlich auftretenden Streumechanismen die Ladungsträgerbeweglichkeit limitieren. Das Streuen der Ladungsträger an Korngrenzen ist in diesem Kontext plausibel [154, 233]. Bereits im vorhergehenden Kapitel in Abschnitt 8.2 konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit für In_2O_3 -Schichten mit niedriger Ladungsträgerkonzentration eine Temperaturaktivierung zeigt. Dies unterstützt die These, dass die Korngrenzstreuung ursächlich für den beobachteten n_H - μ_H -Zusammenhang ist, da der Ladungstransport über Korngrenzbarrieren eine exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweist (siehe Abschnitt 4.5).

Neben der Korngrenzstreuung könnten jedoch auch noch andere strukturelle Aspekte eine Rolle spielen. Eine allgemein gültige Beobachtung ist, dass eine defektarme Kristallstruktur zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten führt [68, 69]. Neben dem Vorhandensein von Korngrenzen (zweidimensionaler Defekt) können zudem auch Versetzungen (eindimensionaler Defekt) oder Poren und Fremdphasen (dreidimensionale Defekte) die Streuung der Ladungsträger beeinflussen. Eine Optimierung der Kristallstruktur ist deswegen wünschenswert. Dies kann zum Beispiel durch eine Erhöhung der Substrattemperatur oder durch einen Ausheizschritt im Anschluss an die Deposition erfolgen. Beides bezweckt Kristallwachstum und heilt Defekte aus [68, 69].

Die Substrattemperatur übt einen großen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit der unter oxidierenden Bedingungen hergestellten In_2O_3 -Schichten aus. Bei 400 °C variiert die Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen nicht messbaren Werten und $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, für 600 °C hingegen erreicht sie Werte von über $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei zugleich nur geringem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration. Die beiden bei 600 °C abgeschiedenen Schichten wurden nicht simultan hergestellt und liegen in der μ_H - n_H -Kurve auffällig abseits der anderen Messpunkte; die Ladungsträgerbeweglichkeit ist deutlich höher als die der anderen Proben mit vergleichbarer Ladungsträgerkonzentration. Ursache für diesen Effekt könnte der Sauerstoffionenbeschuss sein: Durch die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas ist beim Wachstum der oxidierten Schichten im Vergleich zu reduzierten Schichten der Sauerstoffionenbeschuss verstärkt. Da die kinetischen Energien der Sauerstoffionen Größenordnungen von bis zu ein paar 100 eV betragen, können durch den Beschuss kristallographische Defekte erzeugt werden [183, 195]. Eine mögliche Erklärung für den starken Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit wäre das vergleichsweise intensivere Ausheilen von Defekten bei hohen Substrattemperaturen von 600 °C, wodurch die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt. Bei reduzierten Schichten hingegen ist der Substrattemperatureinfluss wesentlich geringer. Vermutlich spielt hier durch den verminderten Sauerstoffionenbeschuss das Ausheilen von Defekten eine geringere Rolle.

Um die Frage der einflussnehmenden Streumechanismen zu klären, sind sowohl weitere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit notwendig als auch weitere strukturelle Untersuchungen. Der Einfluss von Kristallstruktur und Schichtspannungen auf die elektrischen Eigenschaften ist bisher unklar [19, 140, 234].

Streuung der Messergebnisse bei Verwendung derselben Depositionsparameter

Es wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit der Proben, welche bei identischen, oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurden, um drei Größenordnungen variiert. Einflüsse durch das Target³ sowie durch das Alter des Targets oder durch den DC-Bias waren hierbei nicht systematisch auffällig. Andere mögliche Gründe für die Streuung sollen an dieser Stelle erörtert werden.

Eine Ursache könnte die ungenaue Temperaturkontrolle des Substrats sein. Die Halogenlampenheizung besteht aus einer Halogenlampe mit darunter befindlichem, selbstkonstruiertem Metallreflektor. Die Anordnung ist nicht symmetrisch. Insbesondere im Fall der simultanen Abscheidung von vier Proben auf einem Probenhalter kann sich, bedingt durch die leicht unterschiedliche Positionen der Proben relativ zur Heizeinheit, ein Temperaturgradient über den Probenhalter aufbauen. Des Weiteren kann es bei der Temperatureinstellung der Halogenlampen-Heizung zu Ungenauigkeiten kommen, die in der Größenordnung von $\Delta T = \pm 20^\circ\text{C}$ liegen und mit steigender Temperatur zunehmen. Obwohl die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf die Hall-Größen hat, ist jedoch eine Schwankung um mehrere Größenordnungen allein hierüber nicht erklärbar (vergleiche Abbildung 9.3, unten).

Ein anderer Grund für die Streuung könnte durch das inhomogene Wachstum der Schichten hervorgerufen werden. Im Grundlagenkapitel 5.1 wurde beschrieben, dass sich der inhomogene Sauerstoffionenbeschuss bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung auch auf die Schichteigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit, auswirkt (siehe Abbildung 5.4). Dies ist zudem vom Alterungszustand des Targets abhängig. Schichtdickenmessungen an einzelnen In_2O_3 -Schichten weisen ebenfalls Inhomogenitäten auf: Es werden Dickenunterschiede an gegenüberliegenden Schichtkanten einer Probe von bis zu 20 nm bei einer mittleren Gesamtdicke von 400 nm beobachtet. (Die sich berechnende Schichtdickenunsicherheit fließt in die Fehlerrechnung von σ und n_{H} ein.) Falls dieser Effekt einem örtlich variierendem Ionenbeschuss zuzuordnen ist, wäre er bei der simultanen Abscheidung von mehreren Proben auf einem Probenträger allein durch die unterschiedlichen Positionen der Proben auf dem Probenträger nicht zu vermeiden. Zusätzlich kann es bei der Positionierung der Probe unter dem Target zu Abweichungen von einigen Millimetern kommen.

Um den Einfluss der Position der Proben relativ zum Target zu analysieren, wurde eine positionsabhängige Probenreihe mit einer Probe pro Träger unter oxidierenden Bedingungen angefertigt. Die Probenreihe umfasst insgesamt sechs Proben, welche zeitlich direkt hintereinander bei gleichen Depositionsbedingungen abgeschieden wurden. Proben können in der TCO-Depositionskammer unter dem Target auf einer Kreisbahn bewegt werden. Deshalb wird die

³ In dieser Arbeit wurden zwei In_2O_3 -Targets zeitlich hintereinander verwendet, wobei mit dem ersten Target insgesamt nur sechs Schichten entstanden.

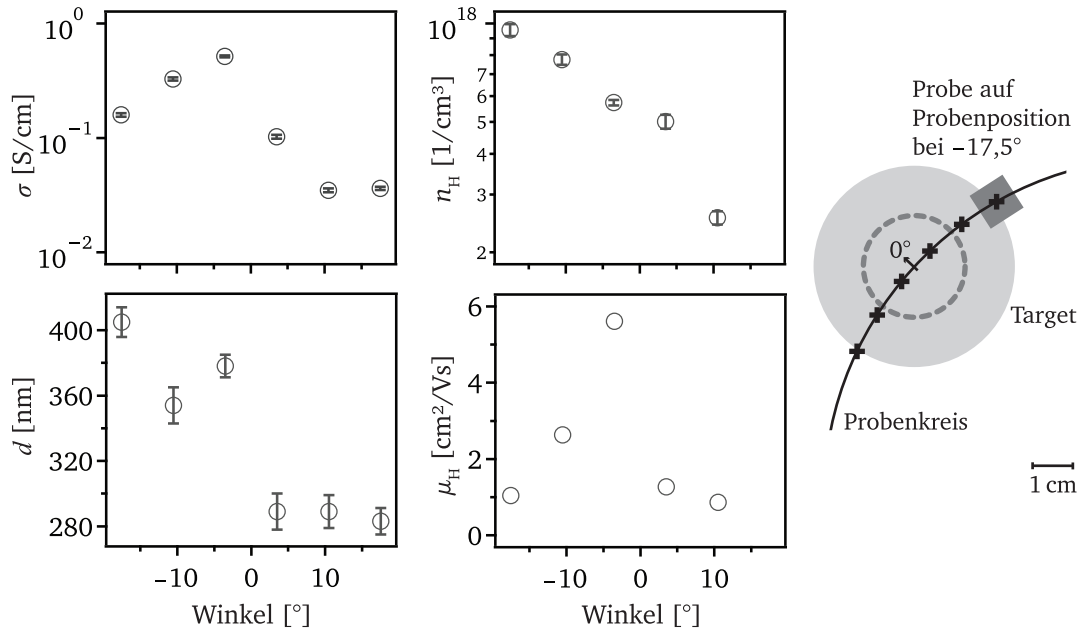


Abbildung 9.4: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H , Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H und Schichtdicke d in Abhängigkeit der Probenposition unter dem Target. Die Deposition erfolgte bei oxidierenden Bedingungen und 400 °C. Rechts ist eine Aufsicht der Positionen von Target und Probe maßstabsgetreu skizziert, die Probenpositionen (Mittelpunkte) sind mit Kreuzen markiert. Die gestrichelte Linie stellt den Erosionsgraben des Targets dar.

Probenposition als Winkel angegeben. Die Position mittig unter dem Target befindet sich in etwa bei 0°. Das Ergebnis dieser Probenreihe in Abbildung 9.4 zeigt, dass durch die Position unter dem Target eine Variation in der Leitfähigkeit von 0,03 S/cm bis 0,3 S/cm erzeugt werden kann. Dies entspricht einer Größenordnung. Die hierbei entstehenden Änderungen der Leitfähigkeit und der Hall-Parameter sind nicht symmetrisch, wie es für einen symmetrischen Aufbau erwartet worden wäre und in der Literatur beobachtet wird [196, 197, 235–237]. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt hier sogar kontinuierlich (soweit messbar) von einer zur anderen Seite ab, die Ladungsträgerbeweglichkeit weist etwa mittig die größte Änderung auf. Besonders auffällig ist auch die Positionsabhängigkeit der Schichtdicke – auch hier ist die Änderung mittig unter dem Target am größten. Die Schichtdickenänderung von insgesamt 120 nm in Abhängigkeit der Position scheint auf den ersten Blick sehr hoch. Bei einer Wertung dieser Ergebnisse sollte jedoch bedacht werden, dass die Variation der Probenpositionen in diesem Experiment deutlich größer war als für einzelne Proben bzw. für vier simultan abgeschiedene Proben. Bei vier simultan auf einem Probenträger abgeschiedenen Proben betragen die Dickenunterschiede zwischen 10 nm und 40 nm (im Durchschnitt 22 nm bei sechs Probensets), was einem prozentualen Fehler der Schichtdicke von weniger als 10 % entspricht.

Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Position wurde auch von Kumar *et al.* [235], You *et al.* [236] und Ishibashi *et al.* [197] untersucht, bei allen Autoren ist eine symmetrische Abhängigkeit zu beobachten. Für RF-kathodenzerstäubte ITO-Schichten fanden Kumar *et al.* eine vom Depositionsort und -abstand abhängige Änderung in der Ladungsträgerkonzentration von einer halben Größenordnung, für die Ladungsträgerbeweglichkeit werden leider keine

Angaben gemacht [235]. Ishibashi *et al.* sehen bei DC-kathodenzerstäubten ITO-Schichten einen Einfluss von bis zu einem Faktor zwei auf die Leitfähigkeit [197]. Von den Autoren wird zudem der Einfluss der Targetspannung auf den Effekt untersucht und beobachtet, dass er sich bei höheren DC-Spannungen verstärkt. Begründet wird dies mit einer Zunahme der Schädigung der Schicht durch Sauerstoffionenbeschuss. Durch die Verwendung höherer Substrattemperaturen bei der Abscheidung können die Schichten teilweise wieder ausgeheilt werden. You *et al.* messen bei reaktiv RF-kathodenzerstäubten Schichten hauptsächlich eine Änderung in der Ladungsträgerbeweglichkeit, welche mit einer Dichteänderung der Schichten korreliert [236]. Die mittig unter dem Target abgeschiedenen Schichten weisen die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit und die höchste Dichte auf, zur Seite hin nehmen beide Größen ab. Die Dichteänderung wird mit atomaren Selbstabschattungseffekten (wachsende Körner schatten bei schräg ankommenden Teilchen ab) begründet, welche größer sind, je dezentraler die Probenposition ist. Von den Autoren wird leider nicht angegeben, ob das Target planar war oder bereits einen Erosionsgraben aufwies. Dass das Targetalter einen wesentlichen Einfluss hat, konnten Bikowski *et al.* für ZnO:Al-Schichten zeigen [196]. Ursächlich ist die Abhängigkeit der Flussdichte der Sauerstoffionen von der Neigung der Targetoberfläche.

Die Diskussion des Sauerstoffionenbeschusses stellt somit eine zentrale Thematik dar. Ob bei dem verwendeten Magnetron und dem verwendeten Kammeraufbau eine den Sauerstoffionenbeschuss beeinträchtigende Asymmetrie, welche den Potentialverlauf im Plasma beeinflusst, vorliegt, ist fraglich. Ein Grund für einen örtlich variierenden Beschuss könnte eine Inhomogenität des Magnetfelds des Magnetrons darstellen. Eine Messung der Magnetfeldlinien mit der Hallsonde senkrecht zur Magnetronoberfläche zeigte leichte Symmetrieabweichungen. Zudem könnte aus der asymmetrischen Anordnung von Gaseinlass (Kammerdeckelmitte) und Pumpenposition (Kammerwand) eine ungleiche Verteilung der Spezies im Plasma resultieren. Eine Überprüfung, zum Beispiel durch Verwendung eines Magnetrons mit zentralem Gaseinlass, könnte hierzu Hinweise geben.

Es kann gefolgert werden, dass die Probenposition einen wichtigen Einfluss hat, aber vermutlich nicht alleiniger Grund für die beobachteten Schwankungen von drei Größenordnungen in der Leitfähigkeit ist. Hinzu kommen vermutlich Streuungen, die durch die Depositionstemperatur verursacht werden. Bei den in Kapitel 7 beschriebenen temperaturabhängigen Relaxationsmessungen war aufgefallen, dass der überschüssige Sauerstoff, der in oxidierten In_2O_3 -Schichten vorliegt, erst bei Temperaturen von 400 °C (und höher) aus der Probe entweicht. Dies ist durch einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration gekennzeichnet (siehe Abbildung 7.4), welcher bei 400 °C im Vergleich zu höheren Temperaturen noch sehr langsam abläuft und auch nach mehreren Tagen noch keinen Gleichgewichtswert erreicht. In Kombination mit der Beobachtung, dass die Reproduzierbarkeit der relaxierten Leitfähigkeiten der oxidierten In_2O_3 -Schichten erst bei 500 °C und 600 °C gegeben ist (siehe Abbildung A.7), wird deutlich, dass gerade die diskutierte Kombination von variierendem Sauerstoffionenbeschuss und Abweichungen in der Temperatur zu der großen Streuung der Leitfähigkeit führt. Demnach ist bei Temperaturen unterhalb von 400 °C der Sauerstoffüberschuss in der Probe quasi eingefroren und oberhalb von 400 °C steht ausreichend Energie für die Diffusion zur Verfügung, weshalb die Schichteigenschaften re-

produzierbar sind. Die Temperatur von 400 °C jedoch markiert einen Übergangsbereich, in dem der Sauerstoff beginnt mobil zu werden. Der Prozess ist gerade in diesem Stadium sehr sensibel gegenüber kleinen Temperaturvariationen. Diese These scheint plausibel, da auch die beiden bei 600 °C abgeschiedenen oxidierten Schichten reproduzierbare Ergebnisse zeigen (siehe Abbildung 9.3).

9.1.2 Strukturelle Untersuchung

Der Zusammenhang zwischen kristallographischer Textur, Schichtspannungen und elektrischen Eigenschaften von In₂O₃- und ITO-Schichten ist Gegenstand vieler Arbeiten [140, 213, 234, 238–242].

Um zu klären, ob bei den hier hergestellten Proben ebenfalls eine Korrelation besteht, wurden Röntgenbeugungsmessungen an den Schichten durchgeführt. Dabei wurden sowohl symmetrische θ -2 θ -Messungen als auch ω -2 θ -Messungen unter streifendem Einfall ($\omega = 2^\circ$) angefertigt, um Hinweise auf eine möglicherweise vorliegende Texturierung zu erhalten. Die Durchführung dieser Messungen fand auch im Hinblick auf die Fragestellungen, welche sich aus den Relaxationsmessungen ergeben hatten, statt. Hier war unter anderem beobachtet worden, dass oxidierte und reduzierte Schichten des gleichen Materials nach einer mehrtägigen Behandlung bei 600 °C immer noch Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften aufweisen. Ob die Ursache hierfür in der Struktur oder Morphologie liegt, gilt zu klären.

In Abbildung 9.5 sind θ -2 θ - und ω -2 θ -Messungen für ausgewählte In₂O₃-Schichten der Sauerstoffreihe gezeigt. Alle Depositionsparameter waren identisch, abgesehen vom Sauerstoffanteil im Prozessgas (die Substrattemperatur betrug 400 °C). Untergrundkorrekturen und Normierung wurden nicht durchgeführt. Die gemessenen Reflexe können der kubischen Bixbyit-Struktur von In₂O₃ zugeordnet werden, wie der Vergleich mit den Reflexpositionen und Intensitäten der PDF-Karte 00-006-0416 für In₂O₃ zeigt [216]. Der Reflex bei 44,3° stammt vom Probenstisch, welcher bei Überstrahlung der Probe mitgemessen wird. Die gemessenen θ -2 θ -Diffraktogramme weisen keine deutlichen Intensitätsunterschiede in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils auf: Bei allen Proben liegen hauptsächlich 211- und 222-Netzebenen parallel zur Oberfläche vor. Im Vergleich zu den Pulverdaten ist der 211-Reflex bei allen Schichten intensiver, das Intensitätsverhältnis von 211 zu 222 ändert sich kaum. Eine Verschiebung der Reflexpositionen in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil wird nicht beobachtet, alle Reflexe sind allerdings im Vergleich zu den zugehörigen Pulverreflexen zu kleineren Winkeln verschoben. Die Netzebenenabstände der Schichten sind folglich größer als die der Pulverreferenz, was auf Druckspannungen schließen lässt (siehe unten). Die im streifenden Einfall gemessenen ω -2 θ -Messungen zeigen zusätzlich den 440-Reflex. Die Intensitätsverhältnisse der bereits im symmetrischen Fall beobachteten 211- und 222-Reflexe verschieben sich geringfügig, was auf eine leichte Texturierung der Schichten hinweist. Um genauere Informationen über die Texturierung zu erhalten, müssten Polfiguren gemessen werden.

Eine leichte Texturierung von unter vergleichbaren Bedingungen kathodenzerstäubter polykristalliner In₂O₃- und ITO-Schichten wurde bereits in der Vorgängerarbeit von Wachau beobach-

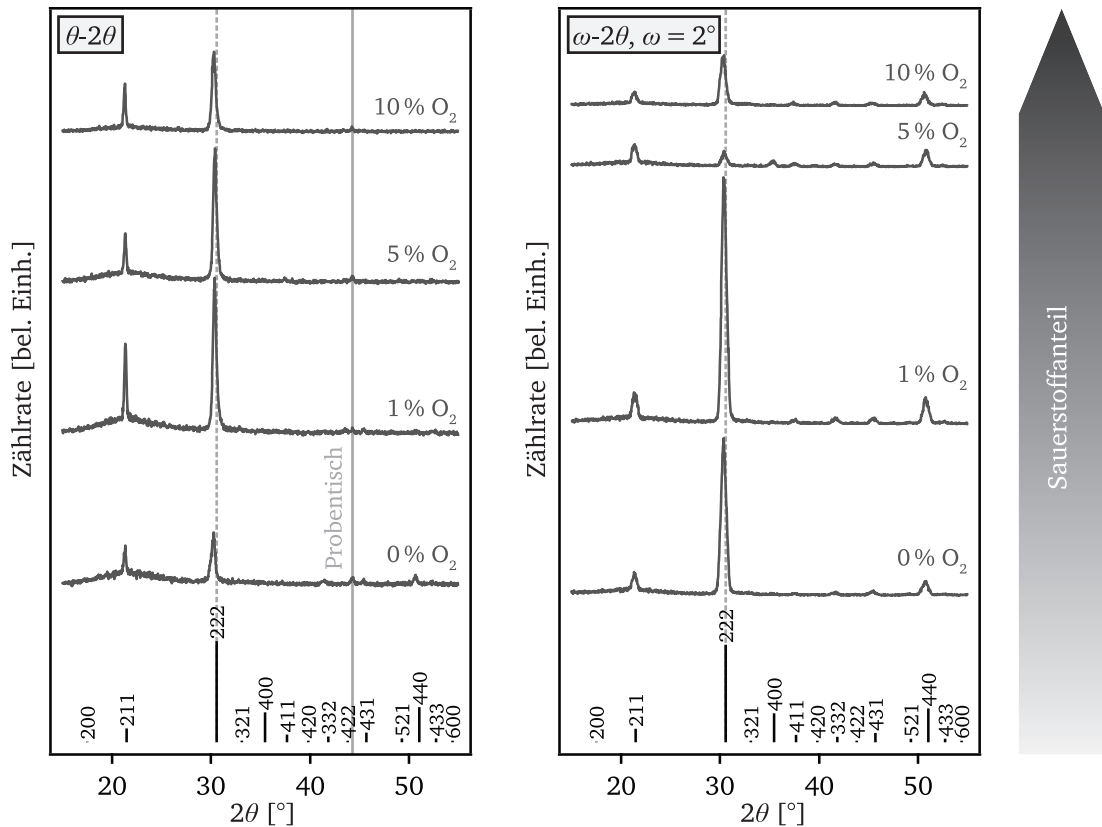


Abbildung 9.5: θ - 2θ -Messungen (links) und ω - 2θ -Messungen bei streifendem Einfall (rechts) von In_2O_3 -Schichten, welche bei 400°C mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas abgeschieden wurden. Zum Vergleich ist das PDF 00-006-0416 [216] dargestellt.

tet [19]. Er untersuchte die Textur mittels χ -Scans. Es zeigte sich, dass die Schichten zwar texturiert sind, aber eine sehr breite Verteilung der Netzebenen aufweisen. Interessanterweise wurden von Wachau in Abhängigkeit der verwendeten Depositionskammer und des Magnetrons für unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedene Schichten eine unterschiedliche Texturierung beobachtet. Die – wie in dieser Arbeit – in der TCO-Depositionskammer mit einem Kurz-magnetron abgeschiedenen Schichten wiesen kaum Änderungen auf, wohingegen die in einer anderen Depositionskammer⁴ mit einem Langmagnetron abgeschiedenen Schichten bei der Zugabe von Sauerstoff eine $\langle 100 \rangle$ -Textur aufzeigten.

Die θ - 2θ -Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten sind in Abbildung 9.6 gezeigt. Alle Reflexe sind der kubischen Bixbyit-Phase des In_2O_3 zuzuordnen. Es sind deutliche Unterschiede sowohl in den auftretenden Reflexen als auch in deren Intensität sichtbar. Die bei 200°C abgeschiedene Probe zeigt fast ausschließlich den 222-Reflex, welcher zudem stark asymmetrisch ist. Die 600°C -Probe weist insgesamt niedrigere Reflexintensitäten auf, es treten vermehrt $\{100\}$ -Netzebenen normal zur Oberfläche auf. Die ω - 2θ -Messungen bestärken die Vorlage einer Texturierung, insbesondere für die 600°C -Probe. Ein Vergleich der Reflexlagen zeigt, dass sich die Reflexe bei steigender Sub-

⁴ Diese Kammer wird heute hauptsächlich für Perowskite verwendet und ist an das DAISY-MAT angeflanscht; früher war sie jedoch separat aufgestellt.

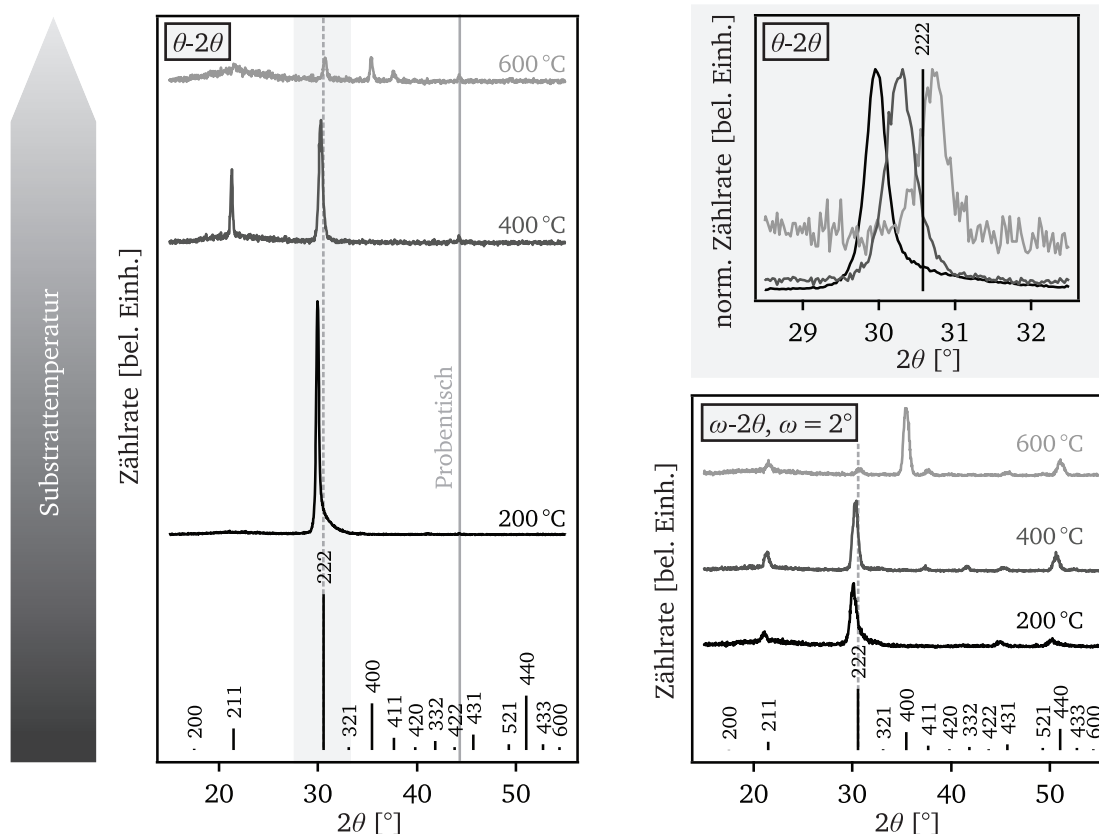


Abbildung 9.6: θ - 2θ -Messungen (links) und ω - 2θ -Messungen bei streifendem Einfall (unten rechts) von In_2O_3 -Schichten, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (200 °C, 400 °C, bzw. 600 °C) bei oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurden. Oben rechts befindet sich eine Ausschnitt des normierten 222-Reflexes. Zum Vergleich ist das PDF 00-006-0416 [216] dargestellt.

strattemperatur zu höheren Winkeln verschieben, folglich die Netzebenenabständen normal zur Oberfläche kleiner werden. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Diffraktogramme auf das Maximum des 222-Reflex normiert und vergrößert dargestellt (siehe oben rechts in Abbildung 9.6).

Schichtspannungen

Eine Verschiebung der Reflexposition resultiert aus einer Änderung des Netzebenenabstands (Bragg'sche Gleichung). Diese kann zum Beispiel durch eine Aufweitung oder Stauchung des Gitters in Folge von Stöchiometrieänderungen oder durch Spannungen verursacht werden. Insbesondere in dünnen Schichten treten üblicherweise Spannungen auf [243–247]. Der exakte, in der Regel richtungsabhängige Spannungszustand der Schicht lässt sich nur durch komplexe Messungen ermitteln [248, 249]. Generell wird zwischen unterschiedlichen Spannungseinflüssen unterschieden [244, 247, 250]: Zum einen gibt es Spannungen, welche während des Depositionsprozesses in die wachsende Schicht eingebracht werden. Diese werden im Folgenden als „intrinsische Spannungen“ bezeichnet und entstehen zum Beispiel durch das Einbringen von zusätzlichen Spezies in das Gitter. Zum anderen entstehen beim Abkühlen von Schicht auf Substrat bei unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien zu-

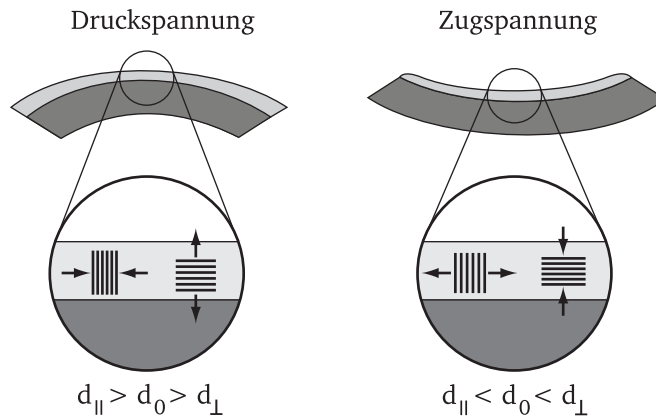


Abbildung 9.7: Schematische Darstellung, wie sich Druck- und Zugspannung auf die Netzebenenabstände d parallel und senkrecht zur Oberfläche auswirken in einem System bestehend aus Substrat mit dünner Schicht. Eine Krümmung kann auftreten und ist hier übertrieben dargestellt (nach [250]).

sätzlich „extrinsische Spannungen“. Anhand der Tatsache, dass die Zugabe von Sauerstoff keinen Einfluss auf die Reflexposition nimmt, wird gezeigt, dass der Einbau zusätzlichen Sauerstoffs keine Gitterdehnung oder -stauchung bewirkt. Daher ist naheliegend, dass es sich bei der beobachteten Reflexverschiebung, der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten, um einen extrinsischen Effekt handelt.

Grundsätzlich wird zwischen Zug- und Druckspannungen unterschieden. Bei auftretender Druckspannung vergrößert sich der Abstand der Netzebenen parallel zur Schichtoberfläche, bei unter Zugspannungen stehenden Schichten verkleinert er sich ([250], siehe Abbildung 9.7). Dies kann mit einer Krümmung von Substrat und Schicht einhergehen. Bei den Schichten, die unterhalb von 600 °C abgeschieden wurden, verschieben sich die Reflexpositionen zu kleineren Winkeln und somit größeren Netzebenenabständen normal zur Oberfläche. Demnach kann auf Druckspannungen geschlossen werden. Die bei 600 °C abgeschiedene Probe befindet sich hingegen unter Zugspannung.

Ursache für die Verkleinerung der Netzebenenabstände mit steigender Substrattemperatur sind thermische Zugspannungen, die interne Druckspannungen überlagern und bei 600 °C (über-)kompensieren. Grund dafür sind die stark unterschiedlichen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von In_2O_3 ($6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bis $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [30, 90, 251]) und Quarzglas ($0,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [252]). Die Schicht wächst bei gegebener Substrattemperatur frei von thermischen Spannungen auf und wird dann, durch die sich verhältnismäßig stärker beim Abkühlen zusammenziehende Schicht, unter thermische bedingte „extrinsische“ Zugspannungen gesetzt. Diese sind für stärkere Temperaturdifferenzen höher und bei 600 °C kompensieren sie die durch den Abscheidungsprozess eingebrachten Druckspannungen in etwa. Sehr ähnliche Beobachtungen wurden von Mergel *et al.* gemacht, allerdings nicht in Zusammenhang mit auftretenden thermischen Spannungen gebracht [140].

In der Literatur werden für kathodenzerstäubte In_2O_3 - und ITO-Schichten meistens Druckspannungen gemessen: Vink *et al.* messen Druckspannungen von bis zu 2 GPa an bei Raumtemperatur DC-kathodenzerstäubten ITO-Schichten [253]. Es ist keine Abhängigkeit zwischen Schichtspannung und spezifischer Leitfähigkeit erkennbar. Mergel *et al.* beobachten ebenso Druckspannungen in DC-kathodenzerstäubten ITO-Schichten und messen eine Abnahme der Spannung mit steigender Substrattemperatur [140]. Ebenfalls von Mergel *et al.* wurde auch der Einfluss des Sauerstoffanteils im Prozessgas auf Spannungen untersucht, aber kein eindeutiger Trend beobachtet [254]. Sasabayashi *et al.* untersuchten den Einfluss vom Prozessgesamtdruck auf den Spannungszustand der Schicht [217]. Ihre RF-kathodenzerstäubten ITO-Schichten weisen bei Drücken oberhalb von 1,5 Pa Zugspannungen auf und unterhalb Druckspannungen. Als Ursache für die Druckspannungen sind die bei niedrigen Prozessgasdrücken hohen kinetische Energien der auf das Substrat eintreffenden Teilchen (Ar^0 und O^-) genannt. Ein Übergang von Zug- nach Druckspannungen bei kathodenzerstäubten Schichten bei Änderung des Gesamtdrucks wurde für viele Materialien beobachtet (Auflistung in Referenz [245]). Bhagwat *et al.* und Yeom *et al.* messen höhere Spannungen in RF-kathodenzerstäubten ITO-Schichten bei Zugabe von Sauerstoff [151, 255] und begründen dies mit Sauerstoffionenimplantation [255]. In der hier vorliegenden Arbeit wird keine Abhängigkeit der Reflexlage vom Sauerstoffanteil beobachtet, wie auch in [254]. Allgemein anerkannt und beobachtet ist demnach bei niedrigen Prozessdrücken das Auftreten von Druckspannungen in kathodenzerstäubten ITO-Schichten aufgrund des hohen Energieeintrages.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Zugabe von Sauerstoff kaum Änderungen in der Kristallstruktur bewirkt, weder in Bezug auf eine Vorzugsorientierung noch im Hinblick auf Spannungen. Daraus ist zu vermuten, dass der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ebenfalls zu vernachlässigen ist. Eine Änderung der Substrattemperatur hingegen resultiert in einer Texturänderung und ändert den Spannungszustand der Schicht.

Quasi epitaktische In_2O_3 -Schichten auf MgO

Die Frage, ob Textur und Schichtspannung Auswirkung auf elektrische Eigenschaften sowie den Sauerstoffaustausch haben, war bereits im Kapitel über Sauerstoffaustausch in Abschnitt 8.2 aufgekommen. Aus diesem Grund wurden In_2O_3 -Dünnschichten auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen abgeschieden. Die Charakterisierung dieser Schichten bei Raumtemperatur wird im Folgenden beschrieben.

Aus der Vorgängerarbeit von Wachau [19] sowie anderen Arbeiten [256–258] ist bekannt, dass In_2O_3 und ITO quasi epitaktisch auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen aufwachsen. Hierbei gibt es zwei unterschiedliche Orientierungsbeziehungen zwischen Schicht und Substrat, die beide eine Fehlanpassung von etwa 4 % aufweisen. Aus dieser Gitterfehlanpassung ergibt sich eine weitere Spannungskomponente, die Einfluss auf den Gesamtspannungszustand hat: die sogenannte „epitaktische Spannung“. Durch die Wahl von MgO als Substratmaterial kann somit sowohl der Spannungszustand als auch die Orientierung der Schichten modifiziert werden gegenüber den auf Quarzglas abgeschiedenen Schichten. Es wurden simultan In_2O_3 -Schichten auf

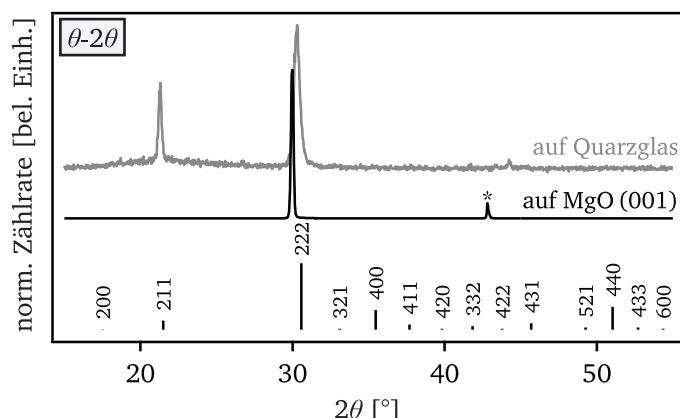


Abbildung 9.8: θ - 2θ -Messungen von oxidierten In_2O_3 -Schichten, abgeschieden auf einem Quarzglassubstrat bzw. auf einem [001]-orientierten MgO-Einkristall. Der Stern * markiert den 002-Reflex von MgO. Die Schichtabscheidung erfolgte bei 400 °C.

Tabelle 9.2: Vergleich der Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_{H} und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} von unter reduzierenden (red) und oxidierenden (ox) Bedingungen auf Quarzglas und auf [001]-orientierten MgO-Einkristallen aufgewachsenen In_2O_3 -Schichten (n. m. = nicht messbar). Die Substrattemperatur betrug 400 °C.

Substrat	Deposition	σ [S/cm]	n_{H} [1/cm ³]	μ_{H} [cm ² /Vs]
Quarzglas	red	$4,9(\pm 0,2) \cdot 10^2$	$8,3(\pm 0,4) \cdot 10^{19}$	37,0
MgO	red	$8,5(\pm 0,4) \cdot 10^2$	$1,4(\pm 0,1) \cdot 10^{20}$	37,6
Quarzglas	ox	$1,05(\pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	n. m.	n. m.
MgO	ox	$1,50(\pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	n. m.	n. m.

einem Quarzglassubstrat und einem MgO-Einkristall unter reduzierenden sowie unter oxidierenden Bedingungen bei 400 °C abgeschieden. Im θ - 2θ -Diffraktogramm weist die epitaktisch aufgewachsene oxidierend abgeschiedene Schicht ausschließlich den 222-Reflex auf (siehe Abbildung 9.8), bei der reduzierend abgeschiedenen Schicht tritt zusätzlich noch die zweite Orientierungsbeziehung in Form des 400-Reflex auf (nicht dargestellt). Die gemessenen Leitfähigkeiten und Hall-Größen sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Es zeigt sich, dass bei den reduzierten Schichten Unterschiede in der Leitfähigkeit vorliegen, welche auf die Änderung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen sind. Bei den oxidierten Schichten ist leider keine Hallmessung möglich gewesen, die Leitfähigkeiten der Schichten sind aber nahezu identisch. Die auftretenden Unterschiede der simultan abgeschiedenen Schichten auf Quarzglas und Magnesiumoxid sind gering und liegen im Rahmen der Streuung für simultan abgeschiedene Proben.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sowie aus Abschnitt 8.2 deuten letztlich darauf hin, dass sowohl Spannung als auch Textur bei den RF-kathodenzerstäubten Schichten keinen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Transporteigenschaften haben.

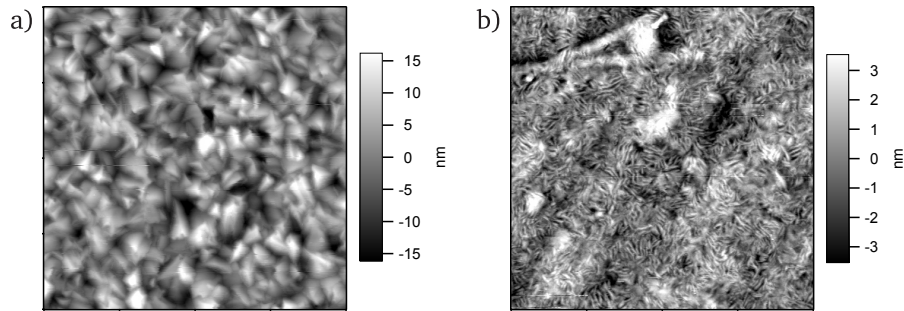


Abbildung 9.9: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen a) einer unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schicht ($R_{\text{rms}} = 6,0 \text{ nm}$), b) einer unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schicht ($R_{\text{rms}} = 1,4 \text{ nm}$). Die Abscheidung erfolgte bei einer Substrattemperatur von 400°C auf Quarzglas. Die Bildgrößen betragen $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Die Höhenskala ist jeweils rechts neben den Bildern gezeigt.

9.1.3 Morphologie und Schichtwachstum

Die Morphologie der Schichten wurde rasterkraftmikroskopisch (AFM⁵) untersucht. Bei dem eingesetzten Rasterkraftmikroskop handelte es sich um ein MFP-3D des Herstellers Asylum Research. Als Messmodus wurde der intermittierende Kontaktmodus gewählt. In Abbildung 9.9 sind die Aufnahmen einer unter oxidierenden und einer unter reduzierenden Bedingungen bei 400°C auf Quarzglas abgeschiedenen Schicht gezeigt. Die Rauheit R_{rms} wurde aus den gezeigten $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen Aufnahmen über eine Quadratwurzelbeziehung vom Messprogramm berechnet und beträgt für die reduzierte Schicht 6 nm und für die oxidierte Schicht 1 nm , letztere ist demnach deutlich glatter. Auffällig ist zudem, dass die Korngröße der reduzierten Schicht deutlich größer ist als die stark anisotrop, linsenförmig erscheinenden Körner der oxidierten Schicht. Um die Korngröße näherungsweise zu bestimmen, wurde das Programm LINC verwendet. Hierbei werden mehrere Linien quer über die Aufnahmen gelegt und alle Schnittpunkte an Korngrenzen markiert. Mit Hilfe einer Kalibrationsskala werden aus den gesetzten Punkten unter Annahme von runden Körnern Korngrößen berechnet. Es ergibt sich für die unter reduzierenden Bedingungen deponierte Schicht eine Korngröße von $182 \pm 26 \text{ nm}$, für oxidierende Bedingungen $56 \pm 17 \text{ nm}$.

Zu Beginn dieser Dissertation wurden im Rahmen eines Aufenthalts an der University of Oxford (Department of Chemistry, Gruppe Egdell) Querschnitte für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von In_2O_3 -Schichten angefertigt. Hierbei handelte es sich um epitaktisch auf $[100]$ -orientierten YSZ⁶-Einkristallen bei 400°C gewachsene Schichten, welche während der Diplomarbeit der Autorin erstellt und charakterisiert wurden [259]. Die TEM-Bilder der in Zusammenarbeit mit H. K. L. Zhang angefertigten Querschnitte wurden von V. K. Lazarov (University of York, England) aufgenommen. Für das rissfreie, epitaktische Wachstum von In_2O_3 auf YSZ war eine Modifizierung der Standarddepositionsparameter notwendig: Der Gesamtdruck betrug 5 Pa

⁵ Atomic Force Microscopy

⁶ Ytria Stabilized Zirconia – Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid

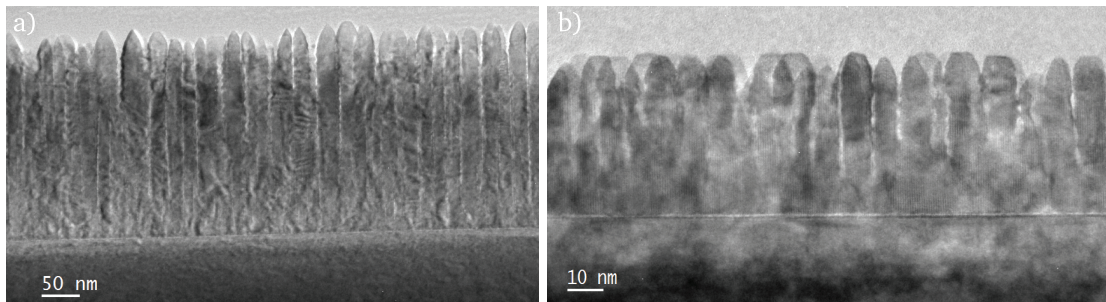


Abbildung 9.10: Transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen epitaktischer In_2O_3 -Schichten, gewachsen auf [100]-orientierten YSZ-Einkristallen. a) unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden, b) unter oxidierenden Bedingungen abgeschieden. Die Aufnahmen wurden in Kooperation mit H. K. L. Zhang, R. G. Egdell und V. K. Lazarov erstellt.

(Standarddruck in dieser Arbeit sind 0,5 Pa), was zu deutlich geringeren kinetischen Energien der Teilchen und geringeren Wachstumsraten führt. Abbildung 9.10 zeigt die TEM-Aufnahmen der unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen bei 400 °C abgeschiedenen epitaktischen In_2O_3 -Schichten. Ein kolumnares Schichtwachstum ist in beiden Aufnahmen gut erkennbar. Sehr deutlich sind auch Korngrenzen oder gar kleine Abstände zwischen einzelnen Säulen zu sehen. Ein Korn reicht von der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat bis an die Oberfläche. Die Durchmesser wurden zu $9,5 \pm 1,6$ nm für oxidierende Bedingungen und $22,9 \pm 4,8$ nm für reduzierende Bedingungen ermittelt. Die Korngrößen sind somit viel geringer als die aus den AFM-Aufnahmen ermittelten Korngrößen für polykristalline Schichten. Ein direkter Vergleich ist aufgrund der verwendeten, stark unterschiedlichen Prozessdrücke und den unterschiedlichen Substraten nicht sinnvoll. Es kann jedoch festgehalten werden, dass auch hier die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas zu kleineren Korngrößen führt. Eine weitere Erkenntnis ist außerdem, dass auch in den epitaktisch gewachsenen Schichten Korngrenzen vorhanden sind. Dies sollte analog auch für die quasi epitaktisch gewachsenen In_2O_3 -Schichten auf MgO gelten.

Für die Charakterisierung des Schichtwachstums wurden bereits in anderen Arbeiten zahlreiche TEM-Untersuchungen von DC- und RF-kathodenzerstäubten In_2O_3 - und ITO-Schichten auf unterschiedlichen amorphen Substraten durchgeführt. Hierbei wurde auch für polykristalline Schichten auf Glas [260–264], amorphem Silizium [265] und Polymeren [266, 267] kolumnares Wachstum festgestellt. Da kolumnares Wachstum einheitlich in der Literatur beobachtet wurde, kann auch für die in dieser Arbeit angefertigten polykristallinen Schichten von kolumnarem Wachstum ausgegangen werden – eine Anfertigung von TEM-Aufnahmen war leider nicht möglich. Für den Ladungstransport parallel zur Schichtoberfläche bedeutet kolumnares Wachstum, dass viele Korngrenzen passiert und Korngrenzbarrieren überwunden werden müssen. Dies weist darauf hin, wie wichtig Korngreneigenschaften für die elektrischen Eigenschaften sind.

Der Zusammenhang zwischen Abnahme der Korngröße in kathodenzerstäubten TCO-Schichten bei Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas wurde auch von anderen Autoren beobachtet [191, 196, 254, 268, 269]. Mergel *et al.* führen als Ursache eine Segregation von zunächst interstitiell vorliegendem Sauerstoff an den Korngrenzen an und eine daraus resultierende Un-

terdrückung des Kornwachstums [254]. Ähnliche Begründungen werden von der Gruppe von Ellmer für ZnO:Al-Dünnschichten aufgeführt. Hier wird jedoch die kleinere Korngröße allgemein mit dem erhöhten Sauerstoffionenbeschuss korreliert, wodurch kristallographische Defekte resultieren und das Kornwachstum erschwert wird [191, 196]. Untersuchungen der Korngröße von DC-kathodenzerstäubten ITO-Schichten in Abhängigkeit des Ionenbeschusses wurden von Higuichi *et al.* durchgeführt [270]. Die Autoren verwenden unterschiedliche Targetspannungen, um den Ionenbeschuss zu modifizieren, und beobachten eine Abnahme der Korngröße bei höheren Spannungen.

Insgesamt scheint somit die für viele Materialien gefundene Feststellung, dass sich bei hoch-energetischem Ionenbeschuss aufgrund der steigenden Defektdichte die Korngröße reduziert [182, 271], auch für transparent leitfähige Oxide zu gelten.

9.1.4 Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit der kathodenzerstäubten In₂O₃-Dünnschichten kann über einen Bereich von fünf Größenordnungen allein durch Variation des Sauerstoffanteils eingestellt werden. Eine Zugabe von Sauerstoff senkt sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit ab. Die Eigenschaften der Schichten sind sensibel gegenüber der Position des Substrats relativ zum Target. Dies ist vermutlich auf einen inhomogenen Sauerstoffionenbeschuss zurückzuführen. In diesem Kontext wird beobachtet, dass die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten von bei vermeintlich gleichen, unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten um drei Größenordnungen schwanken. Eine Erklärung hierfür liefert eine Kombination aus variierendem Sauerstoffionenbeschuss und kleinen Temperaturschwankungen um 400 °C und kann damit begründet werden, dass die Diffusion von Sauerstoffionen in undotiertem In₂O₃ bei Temperaturen um 400 °C einsetzt. Bereits geringe Unterschiede der Temperatur, des Sauerstoffionenbeschusses oder der Depositionsrate können daher erhebliche Unterschiede in der Konzentration der O_i'-Defekte und damit der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge haben. Dies wird durch die Ergebnisse der temperaturabhängigen Relaxationsmessungen bestärkt (siehe Kapitel 7). Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 600 °C eliminiert diesen Effekt, da jetzt überschüssiger Sauerstoff bereits während des Wachstums abgebaut werden kann. Derart abgeschiedene Schichten zeigen auch entsprechend höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Strukturelle Untersuchungen zeigen keine merklichen Änderungen in den Schichten durch die Zugabe von Sauerstoff. Eine Variation der Substrattemperatur beeinflusst jedoch sowohl die Vorzugsorientierung der Schichten als auch den Spannungszustand. Ein Übergang von Druck- zu Zugspannung bei Erhöhung der Substrattemperatur kann plausibel mit dem Einbringen von thermisch induzierten Spannungen erklärt werden. Anhand der vergleichenden Untersuchung hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften von epitaktisch auf MgO und von polykristallin auf Quarzglas gewachsenen Schichten kann bestärkt werden, dass Textur und Spannungszustand vermutlich kaum Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften haben. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 8.2.

Bildgebende Untersuchungen der Morphologie und Kornstruktur zeigen, dass die Körner der unter oxidierenden Bedingungen gewachsenen Schichten deutlich kleiner sind als die der unter reduzierenden Bedingungen gewachsenen Schichten. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der stärkere Sauerstoffionenbeschuss, welcher sich auf die Defektbildung auswirkt. Da von kolumnarem Schichtwachstum ausgegangen werden kann und passierende Ladungsträger entsprechend viele Korngrenzen überwinden müssen, sind die Korngrenzdicke und -eigenschaft maßgeblich für den Ladungstransport. Weiterführende Untersuchungen in diesem Kontext sind wünschenswert.

9.2 Sn-Dotierung

Die Dotierung von In_2O_3 mit Sn ist die gebräuchlichste Dotierung, um hohe elektrische Leitfähigkeiten zu erreichen [68, 70]. In dieser Arbeit wurden ITO-Dünnschichten mit Sn-Dotierkonzentrationen von 0,5, 2 und 10 Gewichtsprozent SnO_2 untersucht; die Materialabkürzung erfolgt entsprechend mit $\text{ITO}_{0,5}$, ITO_2 und ITO_{10} (für Details zu den Targets siehe Tabelle 5.1).

9.2.1 Elektrische Eigenschaften

Wie für das undotierte Material wurde auch für ITO der Einfluss von Sauerstoffanteil im Prozessgas und von der Substrattemperatur auf Leitfähigkeit, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration untersucht (siehe Abbildung 9.11). Zusätzlich werden Auswirkungen der Sn-Dotierkonzentration analysiert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse knapp vorgestellt und anschließend Einflüsse auf Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit diskutiert.

Durch die Dotierung mit Sn kann die Leitfähigkeit um eine Größenordnung gegenüber undotierten Indiumoxid erhöht werden. Die Zunahme der Leitfähigkeit resultiert aus einem deutlichen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt hingegen insbesondere für die hochdotierten ITO-Schichten ab. Unabhängig von der Dotierkonzentration nehmen durch Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit ab, analog zu undotiertem Indiumoxid. Jedoch ist die relative Abnahme der Größen durch die Zugabe von Sauerstoff umso geringer, je höher die Dotierung ist. Das Material wird mit steigender Sn-Dotierung „sauerstoffunempfindlicher“. Eine Erhöhung der Substrattemperatur wirkt sich im Bereich bis 400 °C positiv auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Bei weiterer Temperaturerhöhung stagniert die Leitfähigkeit der hochdotierten ITOs, die von $\text{ITO}_{0,5}$ und In_2O_3 steigt noch leicht an. Dieses Verhalten spiegelt sich sowohl in der Ladungsträgerkonzentration als auch in der Ladungsträgerbeweglichkeit wider. Eine Ausnahme bilden drei bei 600 °C abgeschiedene ITO_{10} -Schichten, welche eine deutlich reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen (auch die Leitfähigkeit ist entsprechend geringer).

Insgesamt wird auffällig, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten von ITO_{10} nie $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ überschreitet unabhängig von den Depositionsbedingungen. Das mit 2 Gewichtsprozent dotierte ITO_2 erreicht hingegen Ladungsträgerbeweglichkeiten bis knapp $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Mit $\text{ITO}_{0,5}$ werden Ladungs-

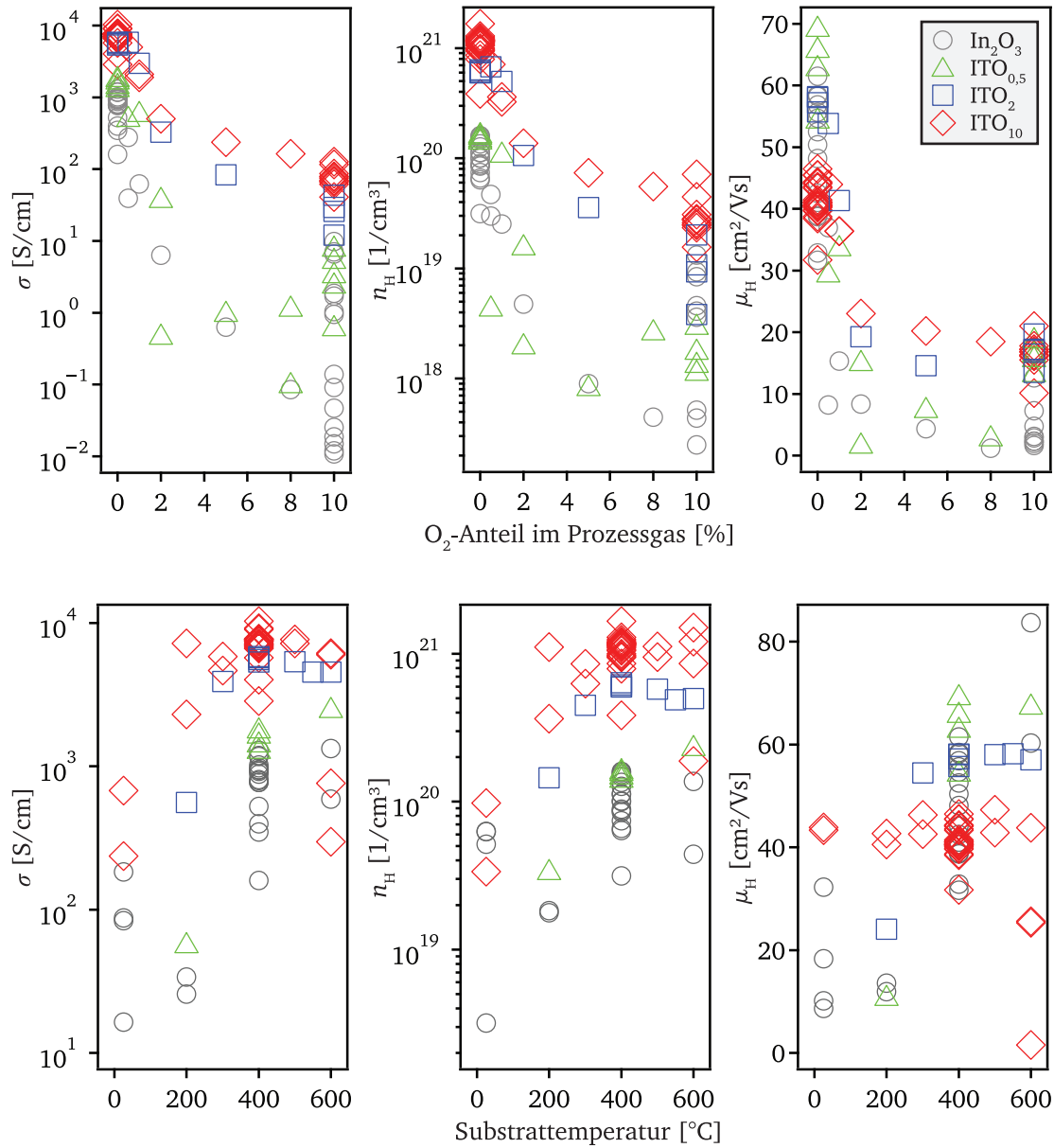


Abbildung 9.11: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H aller Sn-dotierter In₂O₃-Schichten mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen. Zum Vergleich sind auch die in Abschnitt 9.1.1 Abbildung 9.3 gezeigten Werte für undotiertes In₂O₃ eingezeichnet. Oben: Alle Schichten wurden bei 400 °C abgeschieden mit variierendem Sauerstoffanteil im Prozessgas bei der Abscheidung. Unten: Alle Schichten wurden unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

trägerbeweglichkeiten bis zu $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit des undotierten In_2O_3 liegt in der Größenordnung der beiden letztgenannten.

In Abschnitt 9.1.1 zu Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen an undotierten In_2O_3 -Schichten wurde die Streuung der Datenpunkte für mit gleichen Depositionsparametern abgeschiedenen Schichten auffällig und die Ursache analysiert. Im Gegensatz zu In_2O_3 ist die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften von ITO_{10} wesentlich höher – die Datenpunkte streuen minimal (zum Beispiel deutlich weniger als eine Größenordnung in der Leitfähigkeit). Mit abnehmender Sn-Dotierkonzentration nimmt die Streuung zu; dies gilt insbesondere für oxidierende Abscheidungsbedingungen. Eine Erklärung hierfür ergibt sich daraus, dass die Diffusionskonstante von Sauerstoff von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist (siehe hierzu auch Abbildung 3.6). Auch bei den Relaxationsexperimenten war beobachtet worden, dass der überschüssige Sauerstoff bereits bei 200°C aus ITO_{10} entweicht, allerdings erst bei 400°C aus In_2O_3 (siehe Kapitel 7). Je höher die Sn-Dotierkonzentration und damit die Diffusionskonstante ist, desto reproduzierbarer ist die Abgabe des Sauerstoffüberschusses bei 400°C und desto unempfindlicher sind die elektrischen Eigenschaften gegenüber Schwankungen im Sauerstoffionenbeschuss und der Substrattemperatur.

Ladungsträgerkonzentration n_H

Insgesamt werden drei Einflüsse auf die Ladungsträgerkonzentration untersucht: Substrattemperatur, Sauerstoffanteil im Prozessgas und Sn-Dotierkonzentration. Sowohl ein steigender Sauerstoffanteil als auch eine sinkende Substrattemperatur erhöhen das chemische Potential des Sauerstoffs und sollten, bedingt durch Sauerstoffeinbau, die Ladungsträgerkonzentration absenken.

Ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit der Substrattemperatur wird beobachtet (wie auch in den Referenzen [272–274]), jedoch scheint die Ladungsträgerkonzentration für die beiden höher dotierten ITOs (ITO_2 und ITO_{10}) ab ca. 300°C zu sättigen. Eine Sättigung der Leitfähigkeit ab 350°C wird auch von Joshi *et al.* [275] beobachtet, bei Kikuchi *et al.* tritt die Sättigung der Ladungsträgerkonzentration bereits ab 300°C ein [276].

Auch die erwartete Abnahme der Ladungsträgerkonzentration mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Prozessgas wird in dieser Arbeit, wie auch in den Referenzen [147, 148, 229, 254, 277, 278] beobachtet. Einige Autoren argumentieren, dass die Ursache hierfür eine Abnahme der Konzentration der Sauerstoffvakanzan sei [148, 229]; andere Autoren sind dagegen der Meinung, die Kompensation der Sn-Dotanden durch Sauerstoff (Defektassoziatbildung) sei hierfür verantwortlich [92, 254, 278]. An dieser Stelle scheint eine differenzierte Sichtweise in Bezug auf die Sn-Dotierkonzentration sinnvoll.

Der Sn-Dotiermechanismus insbesondere bei niedrigen Sn-Konzentrationen ist bekannt, pro Sn-Dotand wird mit einem zusätzlichen Leitungselektron gerechnet (vgl. Abschnitt 3.4.1). Mit steigender Dotierkonzentration steigt demnach auch die Ladungsträgerkonzentration, zumindest bis zu einem gewissen Maß, das sich zum einen durch die maximale Sn-Löslichkeit ergibt und zum

anderen durch die Kompensation durch interstitiellen Sauerstoff. Die zugehörigen Mechanismen wurden in Abbildung 7.6 veranschaulicht. Frank und Köstlin bestimmten die Löslichkeitsgrenze in ihren mittels Spraypyrolyse hergestellten Schichten zu 5 Atomprozent Sn [80]. Die Ladungsträgerkonzentration der mittels Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Schichten von Kamei *et al.* sättigt bei einer Dotierkonzentration von 8 Atomprozent, bei höheren Dotierkonzentrationen war kein weiterer Anstieg mehr zu verzeichnen [92]. Die bei den hier verwendeten Sn-Konzentrationen (siehe Tabelle 9.1) erwarteten Ladungsträgerkonzentrationen bei vollständiger Ionisierung aller Dotanden sind $n = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ für $\text{ITO}_{0,5}$, $n = 5,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ für ITO_2 und $n = 2,9 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ für ITO_{10} . Für $\text{ITO}_{0,5}$ und ITO_2 übersteigen die gemessenen n_H die theoretischen Ladungsträgerkonzentrationen leicht, was, sofern dies nicht im Rahmen der Messungenauigkeit liegt, durch zusätzlich von anderen Donatordefekten erzeugten Ladungsträgern verursacht werden könnte (Sauerstoffvakanten, Wasserstoffdefekte, siehe Abschnitt 3.3). Für ITO_{10} hingegen beträgt n_H weniger als die Hälfte des theoretischen Werts, einige Sn-Dotanden sind folglich nicht aktiv bzw. kompensiert [71, 81, 153].

Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration sowohl in einkristallinen als auch in polykristallinen ITO-Proben ist eine korrelierende Betrachtung wie in Abbildungen 9.1 und 9.2 dieser beiden Hall-Größen sinnvoll. Eine die nur Sn-dotierte und undotierte In_2O_3 -Schichten beinhaltende Auftragung ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Hier ist ebenfalls die berechnete μ_H - n_H -Abhängigkeit für Einkristalle eingetragen [29]. Für einkristalline Proben fällt demnach die Ladungsträgerbeweglichkeit monoton mit steigender Ladungsträgerkonzentration. Für die hier charakterisierten Sn-dotierten, polykristallinen Schichten ist erkennbar, dass jeweils die „besten“ Hall-Messpunkte mit höchster Ladungsträgerkonzentration für $\text{ITO}_{0,5}$, ITO_2 und ITO_{10} auf der berechneten μ_H - n_H -Kurve für Einkristalle liegen und sich Anhäufungen der Messpunkte bilden. Für diese Proben wurde folglich die maximal mögliche Ladungsträgerbeweglichkeit erreicht. Andere Streumechanismen, außer optischer Phononenstreuung und ionisierter Störstellenstreuung, scheinen keinen Einfluss zu haben. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten für das undotierte Material liegen geringfügig unterhalb der Einkristallkurve, demnach werden die Ladungsträger an zusätzlichen, anderen Zentren gestreut.

Mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration der Schichten nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit ab⁷. Diese Korrelation lässt auf Korngrenzstreuung schließen (siehe Abschnitt 4.5) [31, 154, 165]. Hierbei kann die Ladungsträgerkonzentration zum Beispiel durch Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas erniedrigt werden (siehe Abbildung 9.11). Dieser Zusammenhang wird auch von einigen anderen Autoren an kathodenzerstäubten ITO-Schichten gemessen [148, 277]. In anderen Arbeiten tritt jedoch bei Zugabe geringer Sauerstoffanteile der gegenläufige Trend auf (n_H sinkt, μ_H steigt), erst bei größer werdenden Sauerstoffanteilen setzt eine μ_H -Abnahme ein [254, 274, 278]. Die Sauerstoffanteile im Prozessgas für

⁷ Mit Ausnahme von ITO_{10} , das bei hohen Ladungsträgerkonzentration kaum Änderung in der Beweglichkeit zeigt.

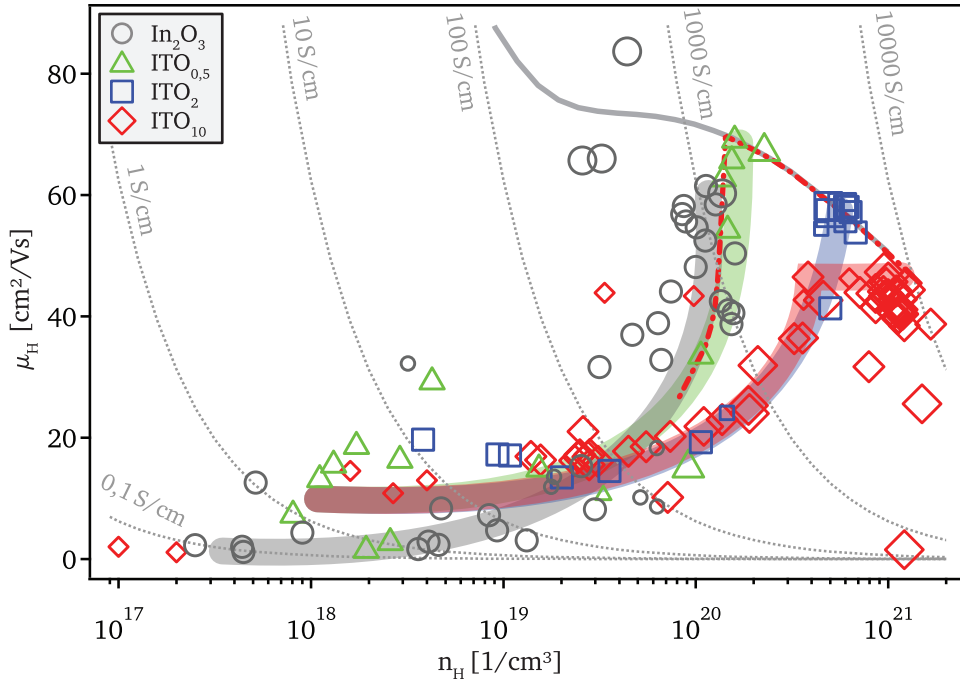


Abbildung 9.12: Auftragung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H über die Ladungsträgerkonzentration n_H aller ITO- und In_2O_3 -Schichten. Symbolform und -farbe kodieren die Dotierung. Große Symbole stehen für Substrattemperaturen über 400 °C, mittlere für 400 °C und kleine für unter 400 °C. Die durchgezogene Linie repräsentiert die für In_2O_3 -Einkristalle berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit von Preissler [29]. Die punktierten Linien zeigen an, wo gleiche Leitfähigkeit vorliegt. Um Tendenzen für die verschiedenen Dotierkonzentrationen hervorzuheben, wurden zusätzlich auf die jeweilige Dotierung farblich abgestimmte Trendlinien eingefügt.

die Maximierung der Ladungsträgerbeweglichkeit variieren von 0,1 % [274], 1,6 % [278] bis 3,5 % [254]. Die gemessene Größenordnung für die Ladungsträgerkonzentration ist insgesamt, bei entsprechender Dotierkonzentration, mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten vergleichbar [148, 274, 277, 278], wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit bei manchen Arbeiten um die Hälfte geringer ist [277, 278].

Im Folgenden sei ein Fallbeispiel für die Korngrenzstreuung durchdacht: Nach Setos Modell ist die Korngrenzbarriere für hohe Donatorkonzentrationen von der Korngrenzfallendichte abhängig (Gleichung 4.10). Es sei angenommen, dass die Korngrenzfallendichte für die verschieden stark dotierten ITOs gleich ist. In diesem Fall müsste die Korngrenzbarriere für alle Sn-Dotierungen bei jeweils gleicher Ladungsträgerkonzentration identisch sein. Da $\text{ITO}_{0,5}$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von etwa 10^{20} 1/cm^3 noch Einkristallbeweglichkeit aufweist, müsste dieser Wert auch von ITO_{10} erreicht werden. Dies hieße, die Ladungsträgerbeweglichkeit von ITO_{10} müsste mit sinkender Ladungsträgerkonzentration zunächst ansteigen und dann bei 10^{20} 1/cm^3 abfallen – eine rote, strich-punktierte Linie kennzeichnet diesen Verlauf in Abbildung 9.12. Die Messpunkte zeigen diesen Verlauf jedoch nicht, folglich wirkt sich die Dotierung auf die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen aus, auch bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen ($n_H > 10^{20} \text{ 1/cm}^3$). Einfluss auf die Korngrenzstreuung haben zum Beispiel Korngrenzfallendichte und Korngröße. Ein auf die Korngrenzeigenschaften sich vermutlich auswirkender Effekt ist die Segregation von Sn. Dies, sowie die Korngröße, wird in den nächsten Abschnitten untersucht.

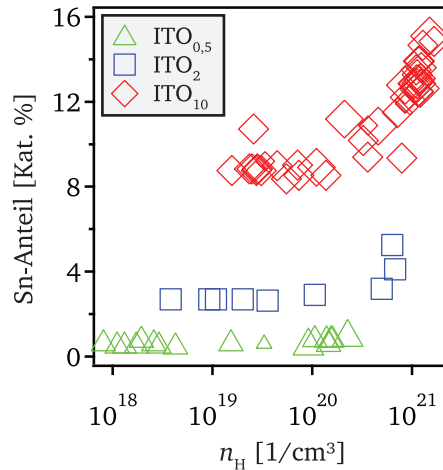


Abbildung 9.13: Zusammenhang zwischen via XPS bestimmtem Sn-Kationenanteil an der Oberfläche und Ladungsträgerkonzentration n_H . Große Symbole stehen für Substrattemperaturen über 400 °C, mittlere für 400 °C und kleine für unter 400 °C.

9.2.2 Sn-Anreicherung an der Oberfläche

Im vorherigen Abschnitt wurde die Hypothese formuliert, dass die Sn-Dotierkonzentration sich auf die Korngrenzstreuung auswirken könnte. Da eine Untersuchung der Sn-Konzentration an Korngrenzen nicht trivial ist – TEM-Messungen wären an dieser Stelle wünschenswert – wird unter Annahme eines ähnlichen Verhaltens von Oberflächen und Grenzflächen (Korngrenzen) [95, 97] auf XPS-Untersuchungen der Oberfläche zurückgegriffen. In der Vorgängerarbeit von Gassenbauer wurde bereits die Zusammensetzung kathodenzerstäubter ITO-Proben untersucht (vgl. Abschnitt 3.4.1, [47, 96]). Mittels *in-situ* XPS-Messungen konnte die Anreicherung von Sn an der Oberfläche reduzierter Proben gezeigt werden. Dies korrelierte mit der Lage des Valenzbandmaximums. In der vorliegenden Arbeit können die XPS-Zusammensetzungsdaten zusätzlich auf Korrelation mit der Ladungsträgerkonzentration der Schichten überprüft werden. Ein Vergleich mit der Ladungsträgerbeweglichkeit ist naheliegend, aber nicht sinnvoll, da die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist. Die XPS-Messungen werden direkt nach der Abscheidung *in-situ* am DAISY-MAT durchgeführt. Im Zeitraum, in dem die ITO₂-Schichten abgeschieden wurden, war das System jedoch außer Betrieb, so dass hier auf die XPS-Daten von Gassenbauer zurückgegriffen werden musste. Ihre Proben wurden mit dem gleichen ITO₂-Target bei gleichen Depositionsparametern hergestellt.

Aus den XPS-Messungen wird der Sn-Kationenanteil an der Oberfläche über die mit den atomaren Sensitivitätsfaktoren gewichteten integralen Intensitäten der Sn 3d_{5/2}- und der In 3d_{5/2}-Emissionslinien bestimmt. Der Sn-Kationenanteil gibt den Anteil des Sn relativ zum Gesamtanteil der Kationen (Sn und In) wieder. Eine detaillierte Beschreibung zur Auswertung findet sich in [96].

Die ermittelten Sn-Kationenanteile für die ITO₁₀-Proben stimmen gut mit denen von Gassenbauer überein. Ab einer gewissen Ladungsträgerkonzentration ist ein mit steigendem n_H kontinuierli-

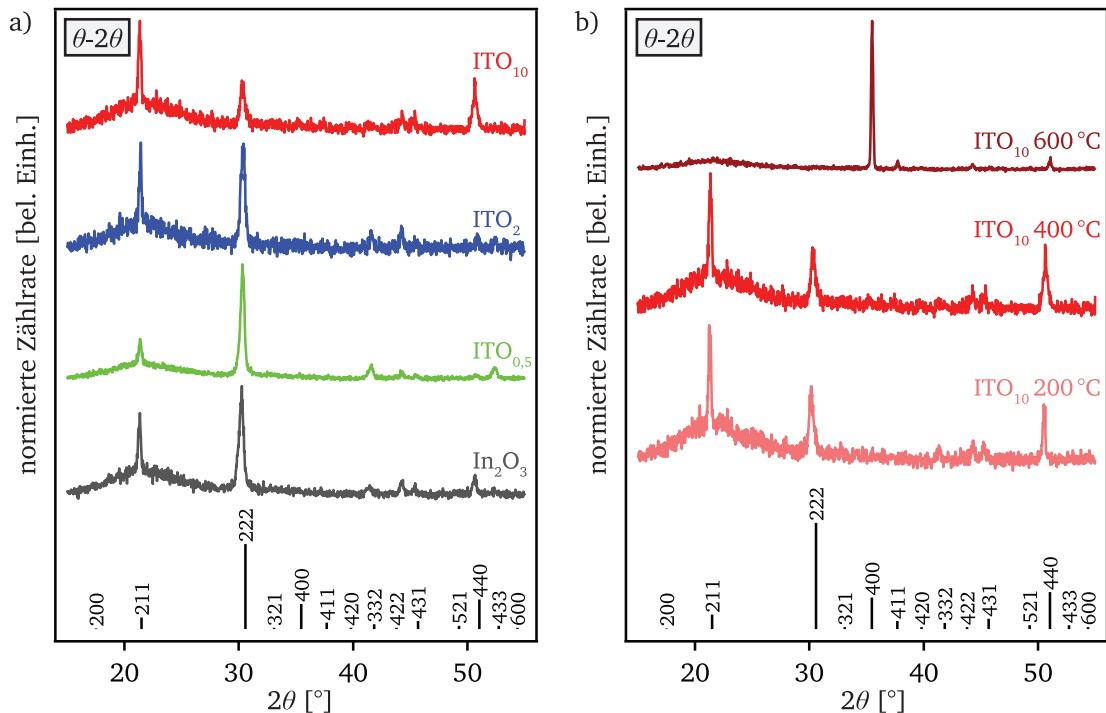


Abbildung 9.14: θ - 2θ -Röntgenbeugungsdiagramme der ITO-Proben: a) Unter reduzierenden Bedingungen bei 400 °C abgeschiedene ITO-Proben unterschiedlicher Sn-Dotierungskonzentration. b) ITO₁₀ bei 200 °C, 400 °C und 600 °C abgeschieden. Zum Vergleich ist das In₂O₃-PDF 00-006-0416 [216] dargestellt.

cher Anstieg des mit XPS gemessenen oberflächennahen Sn-Anteils sowohl für ITO₁₀ als auch für ITO₂ zu beobachten (siehe Abbildung 9.13). Der Anstieg in der Ladungsträgerkonzentration korreliert mit der Verschiebung des Fermi-niveaus (nicht dargestellt). Die gemessenen Sn-Anteile für ITO_{0,5} zeigen keinen Trend, sie streuen bei Werten unter 1 Kat. %, was in der Größenordnung des Messfehlers liegt und deswegen nicht aussagekräftig ist. Der Sn-Kationenanteil im Target beträgt für ITO₁₀ 8,3 %, im ITO₂ 1,9 %. Die gemessenen Anteile an der Oberfläche der unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten liegen somit deutlich über der Targetzusammensetzung.

Wird davon ausgegangen, dass sich Oberflächen und Korngrenzen in Bezug auf die Sn-Segregation ähnlich verhalten, so kann eine Reduzierung der Beweglichkeit gegenüber der Einkristallbeweglichkeit bei hohen n_H über die sich auf die Korngrenzstreuung auswirkenden Sn-Anreicherung erklärt werden.

9.2.3 Strukturelle Untersuchung

Ausgewählte Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen sind in Abbildung 9.14 dargestellt. Die θ - 2θ -Messungen von unter reduzierenden Bedingungen bei 400 °C abgeschiedenen ITO-Schichten zeigen ausschließlich Reflexe der Bixbyit-Struktur. Die Reflexintensitätsverhältnisse zeigen keine Abhängigkeit von der Sn-Dotierung. Aus zugehörigen Messungen im streifenden Einfall (nicht gezeigt) gehen ebenfalls keine Unterschiede hervor.

Die θ - 2θ -Diffraktogramme der unter reduzierenden Bedingungen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen ITO₁₀-Schichten sind in Abbildung 9.14 b) zu sehen. Bei den Hall-Effekt-Messungen war ein Einbruch in der Ladungsträgerbeweglichkeit bei 600 °C-Schichten zu beobachten. In Abbildung 9.14 wird das Diffraktogramm der bei 600 °C abgeschiedenen Probe, die die niedrigste Ladungsträgerbeweglichkeit aufwies, gezeigt. Auch für diese Probe werden ausschließlich Reflexe der Bixbyit-Phase gemessen (ebenso unter streifendem Einfall, nicht abgebildet). Es sind keine Fremdphasen (wie zum Beispiel SnO, SnO₂) zu verzeichnen. Auffällig ist, dass sich auch bei ITO₁₀, wie für das undotierte In₂O₃, eine Texturänderung bei 600 °C vollzieht. Vorzugsorientierung ist nun die $\langle 100 \rangle$ -Orientierung und nicht, wie bei niedrigeren Temperaturen, die $\langle 211 \rangle$ -Orientierung. Zudem werden, wie für In₂O₃ auch, die auf Schichtspannungen deutende Verschiebungen der Reflexpositionen beobachtet.

Berechnungen von Ágoston zur Sn-Segregation an In₂O₃-Oberflächen unterschiedlicher Orientierung geben eine Erklärung, warum die bei 600 °C unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene ITO₁₀-Schicht eine $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung aufweist [61, 279]. Die Segregationsenergie des Sn berechnet sich aus der Differenz der Energien von Sn auf einem Volumenplatz und einer Oberflächenposition. Es zeigt sich, dass die Segregationsenergie sowohl von der Oberflächenorientierung als auch -terminierung abhängig ist. Tendenziell zeigen sauerstoffreiche Oberflächen gegenüber sauerstoffarmen Oberflächen aufgrund der höheren Elektronegativität niedrigere Segregationsenergien, die teilweise auch negativ sind. Für $\{111\}$ - und $\{110\}$ -Oberflächen sind die Segregationsenergien meist positiv, zudem wird nur eine Anreicherung von Sn⁴⁺ beobachtet, nicht jedoch von Sn²⁺, welches für die Entstehung von akzeptorartigen Korngrenzfallenzuständen relevant ist. Segregationsenergien auf den $\{100\}$ -Oberflächen, welche unrekonstruiert polaren Charakter haben [209], sind meist negativ⁸. Die Berechnungen zeigen außerdem, dass an sauerstoffarm terminierten $\{100\}$ -Oberflächen Sn²⁺ segregieren kann. Für die Bildung einer Korngrenzbarriere, welche ihren Ursprung in einer Verarmungsrandschicht hat, sind akzeptorartige Sn²⁺-Zustände relevant. Bei den Sn⁴⁺-Zuständen handelt es sich hingegen um Donatoren, welche zu einer Anreicherung führen würden.

Bei der Abscheidung der ITO₁₀-Schichten bei 600 °C unter Verwendung von reinem Argon als Prozessgas ist von äußerst reduzierenden Bedingungen auszugehen. Es bildet sich eine $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung aus. Dabei ist davon auszugehen, dass diese sauerstoffarm (z.B. metallisch) terminiert ist [209, 279]. Da die Korngrenzflächen senkrecht zur Oberfläche der Probe ausgerichtet sind, ist es aufgrund der 90°-Relation zwischen den verschiedenen $\{100\}$ -Oberflächen wahrscheinlich, dass auch eine relevante Anzahl an Korngrenzflächen $\langle 100 \rangle$ -orientiert sind.

Zusammenfassend kann somit die These aufgestellt werden, dass stark reduzierende Bedingungen die $\{100\}$ -Orientierung energetisch stabilisieren, welche wiederum die Segregation von Sn²⁺ an der Korngrenzfläche begünstigt. Dies führt zu einer Zunahme der Barrierenhöhe an der Korngrenze und sorgt damit für die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit dieser reduziert

⁸ Jüngst veröffentlichte Ergebnisse von Bierwagen und Speck [280] unterstützen die Ergebnisse der Berechnungen. Die Untersuchungen an mittels MBE epitaktisch abgeschiedenen Dünnschichten zeigen, dass die $\{100\}$ -Oberfläche durch die Zugabe von Sn stabilisiert wird. Für undotiertes In₂O₃ tritt eine Facettierung der Oberfläche auf, welche bei Sn-Dotierung ausbleibt.

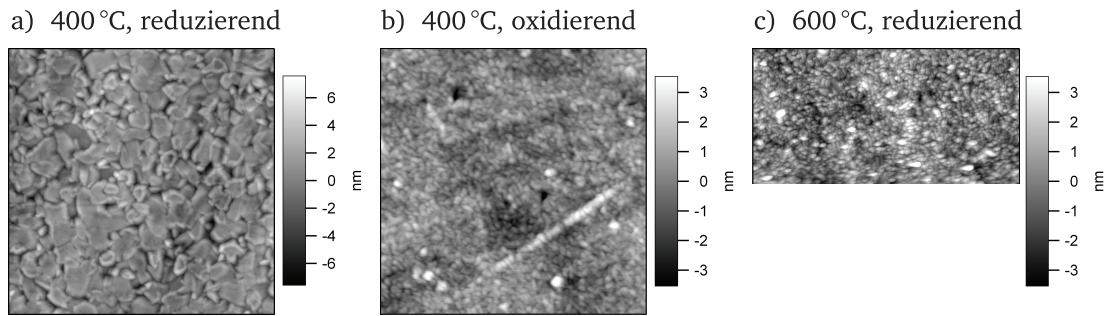


Abbildung 9.15: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von ITO_{10} -Schichten, die abgeschieden wurden bei a) 400 °C unter reduzierenden Bedingungen, b) 400 °C unter oxidierenden Bedingungen und c) 600 °C unter reduzierenden Bedingungen. Die Bildgrößen betragen für a) und b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ und für c) $1 \times 2 \mu\text{m}^2$. Die Höhenskala ist jeweils rechts neben den Bildern gezeigt.

bei 600 °C abgeschiedenen ITO_{10} -Schichten. Genauere Untersuchungen zu Korngröße (siehe Abschnitt 9.2.4), Korngrenzstreuung und Barrierenhöhe (siehe Kapitel 10) sind wünschenswert.

9.2.4 Morphologie

Die Morphologie der Schichten wurde exemplarisch an ITO_{10} -Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. In Abbildung 9.15 sind Aufnahmen einer oxidierten und einer reduzierten Schicht gezeigt, welche bei 400 °C abgeschieden wurden. Wie bei undotiertem In_2O_3 ist auch hier auffällig, dass die Körner bei Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas deutlich kleiner werden und die Schicht entsprechend glatter ist. Die Korngrößen wurden auch hier mit dem Programm LINCE abgeschätzt und betragen für die reduzierte Schicht etwa $169 \pm 95 \text{ nm}$ und für die oxidierte Schicht $66 \pm 4 \text{ nm}$. Die Korngrößen sind somit ähnlich groß wie die für das undotierte Material (siehe Abschnitt 9.1.3). Ursache für die kleinere Korngröße bei Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas ist vermutlich wiederum der verstärkte Sauerstoffionenbeschuss und das damit verbundene Einbringen von Defekten.

Interessant gestaltet sich die Morphologie einer bei 600 °C unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen ITO_{10} -Probe, welche eine niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist (siehe Abbildung 9.15 c)): Die Korngröße beträgt nur $43 \pm 7 \text{ nm}$. Im vorhergehenden Abschnitt 9.2.3 wurde beobachtet, dass diese Schichten eine $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung aufweisen und durch Berechnungen folgt, dass (100)-orientierte Oberflächen die Segregation von Sn^{2+} begünstigen [61, 279]. Zudem ist allgemein bekannt, dass die Materialdotierung zu einer Verankerung von Korngrenzen durch Segregation von Dotierelementen führen kann und darüber das Kornwachstum gehemmt ist [182]. Somit fügen sich die an dieser Probe gemessenen Korngrößen in das bereits bestehende Bild der Sn^{2+} -Segregation und der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeit. Allgemein wird im Kontext der Korngrenzstreuung zudem über eine Korrelation zwischen Korngröße und Ladungsträgerbeweglichkeit debattiert (beachte hierzu das Seto-Modell, Abschnitt 4.5.1). Bei Untersuchungen der Oberflächenmorphologie von ITO finden auch Hotovy *et al.* [274] und Higuchi *et al.* [270] einen Zusammenhang zwischen zunehmender Korngröße

und steigender Ladungsträgerbeweglichkeit. Eine detaillierte Untersuchung der Korngrenzstreuung erfolgt in Kapitel 10.

9.2.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde ausgehend von den elektrischen Eigenschaften der Einfluss der Sn-Dotierung untersucht. Durch die Sn-Dotierung konnte die Leitfähigkeit gegenüber dem undotierten In_2O_3 um eine Größenordnung angehoben werden. Hierbei erreichen die unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen ITO-Schichten Beweglichkeiten, wie sie für einkristalline Schichten mit gleicher Ladungsträgerkonzentration erwartet werden. Durch Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas wird die Ladungsträgerkonzentration reduziert bei zugleich abnehmender Ladungsträgerbeweglichkeit. Dies ist ein typisch für Korngrenzstreuung auftretendes Verhalten. Dabei zeigen die Korngrenzstreuungseigenschaften eine Abhängigkeit von der Sn-Dotierkonzentration: Je stärker die Dotierung, desto höher ist die Ladungsträgerkonzentration, bei der bereits eine Abnahme der Beweglichkeit in den Schichten gegenüber der Beweglichkeit im Einkristalls sichtbar ist. So nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit von ITO_{10} zum Beispiel nicht mit sinkendem n_{H} zu, wie anhand von Abbildung 9.12 illustriert wurde. Mittels XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration auch die oberflächennahe Sn-Konzentration in ITO_2 und ITO_{10} zunimmt. Werden Korngrenzflächen analog zu Oberflächen betrachtet, gibt die Segregation von Sn somit eine Erklärung für die Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen. Mechanistisch wurde dies in Abbildung 7.6 beleuchtet.

Auffällig haben sich bei 600 °C unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene ITO_{10} -Schichten verhalten: Die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Proben ist deutlich kleiner im Vergleich zu bei 400 °C hergestellten ITO_{10} -Schichten. Zugleich tritt eine Texturänderung ($\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung) und eine Abnahme der Korngröße auf. Alle drei Effekte fügen sich zu einem Bild zusammen: Die im Vergleich zu den ansonsten in dieser Arbeit verwendeten sehr reduzierenden Wachstumsbedingungen stabilisieren die sauerstoffarm terminierten $\{100\}$ -Oberflächen, welche zugleich die Segregation von Sn^{2+} begünstigt. Dadurch wiederum liegen (mehr) akzeptorartige Zustände an der Korngrenze vor, was die Korngrenzbarriere erhöht und die Ladungsträgerbeweglichkeit erniedrigt.

Zusammenfassend kann somit die Segregation von Sn als Ursache für die Reduktion der Ladungsträgerbeweglichkeit bei hohen Sn-Dotierkonzentrationen ausgemacht werden.

9.3 Zr-Dotierung

Da Zr-dotiertes Indiumoxid (ZIO) eine deutlich bessere Transmission im nahen Infrarot-Spektralbereich hat bei nahezu gleicher Leitfähigkeit im Vergleich zu ITO, stellt es ein interessantes Material für die Verwendung in Solarzellen und OLEDs dar [68, 281, 282].

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Zr-Dotierkonzentrationen untersucht, welche mit dem Ziel, die Ladungsträgerbeweglichkeit zu optimieren, ausgewählt wurden. Dies sind ZIO₁ mit 1 Gewichtsprozent ZrO₂ und ZIO₂ mit 2 Gewichtsprozent ZrO₂ [102] (siehe Targetauflistung in Tabelle 5.1).

9.3.1 Elektrische Eigenschaften

Auch für die Zr-dotierten In₂O₃-Schichten wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Hall-Größen von Sauerstoffanteil im Prozessgas und Substrattemperatur untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 9.16 dargestellt. Tendenziell nehmen für die ZIO-Schichten Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozessgas ab, wie auch schon für In₂O₃ und ITO beobachtet. Die Leitfähigkeit der Zr-dotierten Schichten ist mit etwa 3000 S/cm bei einer Abscheidung bei 400 °C etwa doppelt so hoch wie die des undotierten In₂O₃. Aus den Hall-Messungen wird deutlich, dass dies sowohl durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration als auch der Ladungsträgerbeweglichkeit hervorgerufen wird. Hierbei nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit Werte bis zu 83 cm²/Vs an. Generell erreicht das niedriger dotierte ZIO₁ höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten, wohingegen das höher dotierte ZIO₂ höhere Ladungsträgerkonzentrationen aufweist. Dies ist gut erkennbar in der μ_H - n_H -Auftragung in Abbildung 9.1. Wie bei In₂O₃ auch, sind einige ZIO-Proben, die mit hohen Sauerstoffanteilen deponiert wurden, nicht Hall-messbar.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur zeigt bis einschließlich 400 °C einen zu In₂O₃ vergleichbaren Effekt; σ , n_H und μ_H steigen an mit zunehmender Abscheidetemperatur. Im Gegensatz zu In₂O₃ ist jedoch ein weiterer Anstieg in der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen zu beobachten. Mit beiden ZIO-Targets können Leitfähigkeiten von 5000 S/cm bis 6000 S/cm erreicht werden, was sogar über den in der Literatur berichteten Werten liegt ($\sigma \approx 3000$ S/cm [102, 103, 149]). Die Ladungsträgerkonzentration steigt für beide ZIOs mit der Substrattemperatur an, doch die Ladungsträgerbeweglichkeit verhält sich unterschiedlich: Das höher dotierte ZIO₂ zeigt ein stetig ansteigendes μ_H , wohingegen das niedrig dotierte ZIO₁ bei 500 °C ein Maximum von über 90 cm²/Vs durchläuft und für bei 600 °C abgeschiedene Proben wieder auf unter 60 cm²/Vs reproduzierbar abfällt.

In der Literatur wurden bisher von drei Forscherteams Arbeiten zu kathodenzerstäubten ZIO-Schichten veröffentlicht. Liang *et al.* [150] und Gessert *et al.* [283] untersuchten mit 5 bzw. 9 Gewichtsprozent ZrO₂ versetzte und damit wesentlich stärker dotierte Schichten. Liang *et al.* verwendeten eine Substrattemperatur von 200 °C. Die an den Schichten gemessenen Hall-Parameter μ_H und n_H sind vergleichbar mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten für Schichten, die ebenfalls bei 200 °C abgeschieden wurden. Beide Größen nehmen durch die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas ab [150]. Gessert *et al.* hingegen messen trotz einer Abscheidetemperatur von 350 °C und einer hohen Ladungsträgerkonzentration von bis zu $4 \cdot 10^{20}$ 1/cm³ eine vergleichsweise niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit von maximal 15 cm²/Vs [283]. Koida und Kondo stellen über Co-Magnetronkathodenzerstäubung unterschied-

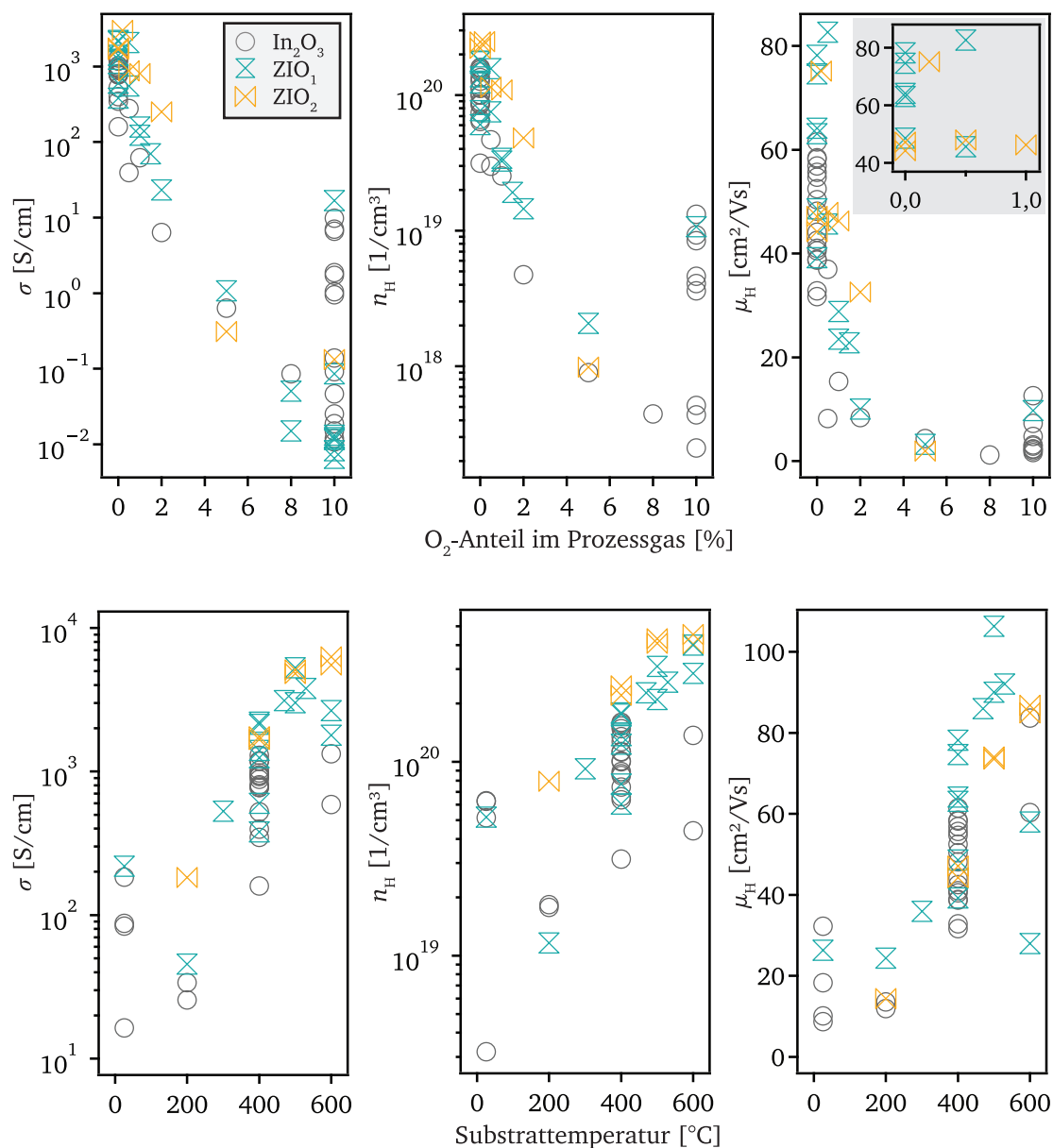


Abbildung 9.16: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H und Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H Zr-dotierter In₂O₃-Schichten mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen. Zum Vergleich sind auch die in Abbildung 9.3 gezeigten Werte für undotiertes In₂O₃ eingezeichnet. Oben: Alle Schichten wurden bei 400 °C abgeschieden mit variierendem Sauerstoffanteil im Prozessgas bei der Abscheidung. Unten: Alle Schichten wurden unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

liche Zr-Dotierkonzentrationen ein und scheiden bei 450 °C Substrattemperatur ab. Die maximal erreichte Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit treten bei einer Dotierkonzentration von 4,5 Gewichtsprozent ZrO_2 auf und stimmen mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten überein [103]. Zudem stellten Koida und Kondo epitaktische ZIO-Schichten mittels PLD bei Abscheidetemperaturen von 650 °C her [102]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der PLD-Schichten nimmt schon bei geringen Zr-Anteilen von umgerechnet einem Gewichtsprozent ZrO_2 ab. Dies geht einher mit einer Sättigung der Ladungsträgerkonzentration (die Erhöhung der Dotierkonzentration erhöht die Ladungsträgerkonzentration nur noch minimal bzw. nicht mehr). Die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit bei steigender Dotierkonzentration wird mit einer Zunahme der Störstellenstreuung begründet.

Unter Annahme vollständiger Ionisierung aller Zr-Dotanden betragen die theoretischen Ladungsträgerkonzentrationen für die hier verwendeten Targets für ZIO_1 $n = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ und für ZIO_2 $n = 7,0 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ (siehe auch Tabelle 9.1). Die höchsten für ZIO_1 gemessenen Ladungsträgerkonzentration n_H entsprechen in etwa dem theoretischen Wert. Für ZIO_2 ist die gemessene Ladungsträgerkonzentration jedoch kleiner. Dies weist darauf hin, dass nicht alle Zr-Dotanden ionisiert sind bzw. dass eine Kompensation vorliegt. Koida und Kondo beobachteten dies ebenso [71, 102, 103].

Aus Abbildung 9.1 geht hervor, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten für die leitfähigsten ZIO-Schichten oberhalb der Kurve für den Einkristall liegen. Dies allein ist noch nicht besonders aussagekräftig, zumal die berechnete Kurve laut Aussage der Autoren vermutlich fehlerbehaftet ist, insbesondere für Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{20} 1/cm^3 (siehe Abschnitt 4.3). Jedoch ist auffällig, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten von ZIO auch deutlich oberhalb der Messwerte für undotiertes und Sn-dotiertes In_2O_3 liegen. Dies wird im Folgenden diskutiert:

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen zeigt eine proportionale Abhängigkeit von der Relaxationszeit τ und eine invers proportionale Abhängigkeit von der effektiven Masse m_e^* (siehe Gleichung 4.3). Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit kann folglich durch eine hohe Relaxationszeit oder eine kleine effektive Masse erhalten werden. Die effektive Masse ergibt sich aus der Krümmung des Leitungsbands. Hier stellt sich die Frage, ob die effektive Masse durch die Dotierung mit Zr abnimmt. Zu dieser Thematik sind nach Kenntnis der Autorin bisher keine Untersuchungen durchgeführt worden, weder experimenteller noch theoretischer Natur. Für das Dotierelement Molybdän, welches wie Zirkonium ebenfalls zu den Übergangsmetallen gehört, liegen Berechnungen der Bandstruktur von Medvedeva vor. Die d-Orbitale des Mo hybridisieren den DFT-Berechnungen zufolge nicht mit den In 4s-Orbitalen, weshalb die Dispersion des Leitungsbands durch die Mo-Dotierung unverändert bleibt [284]. Dies konnte experimentell bestätigt werden [285]. Wird analoges Verhalten für eine Zr-Dotierung vorausgesetzt, so sollte auch hier die effektive Masse mit der des undotierten In_2O_3 übereinstimmen.

Die zweite mögliche Ursache für die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in ZIO ist die Relaxationszeit. Diese ergibt sich aus den vorliegenden Streumechanismen. Korngrenzstreuung ist für diese hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten auszuschließen; folglich sind ionisierte Störstellenstreuung und/oder Streuung an polar optischen Phononen relevant. An dieser Stelle wird daran erinnert,

dass die Transmission im Infrarotbereich der Zr-dotierten In_2O_3 -Schichten wesentlich höher ist, als die von ITO-Schichten [71, 281]. Generell ist der Grund für die Abnahme der Transmission im Infrarotbereich, dass freie Ladungsträger durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zu Schwingungen angeregt werden, den Plasmonen. Hierdurch kommt es zu einer verstärkten Reflexion und Absorption der anregenden Strahlung; die Transmission nimmt folglich ab. Die Plasmawellenlänge λ_p , welche sich aus der Drude-Theorie herleitet, beschreibt, wie dieser Effekt mit den Materialeigenschaften zusammenhängt [36, 286]:

$$\lambda_p = 2 \pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_{\text{eff}}^*}{n e^2}} \quad (9.1)$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_∞ der hochfrequente, materialabhängige Grenzwert der Permittivität. Bei gleicher Ladungsträgerkonzentration n gibt es somit zwei Möglichkeiten, die Plasmawellenlänge in den IR-Bereich zu höheren Wellenlängen zu verschieben: zum einen durch eine Erhöhung von ϵ_∞ , zum anderen durch eine Erhöhung der effektiven Masse. Letzteres wurde bereits diskutiert und für unwahrscheinlich befunden. Gessert *et al.* [281, 283] wiesen mittels Ellipsometriemessungen nach, dass die Permittivität ϵ_∞ von In_2O_3 durch die Zugabe von ZrO_2 , welches eine sehr hohe Permittivität hat [287], auch bei geringen Dotierkonzentrationen merklich zunimmt. Die Autoren sehen die hohe Permittivität als Ursache für die Verschiebung der Plasmawellenlänge.

Zurück zu den Ladungsträgerbeweglichkeiten: Ein Blick auf die in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Formel für die ionisierte Störstellenstreuung zeigt, dass diese eine quadratische Abhängigkeit von der statischen Permittivität ϵ_s zeigt ($\mu_{ii} \propto \epsilon_s^2$, siehe Gleichung 4.5a). Demnach ist die, durch die Zugabe von ZrO_2 , erhöhte dielektrische Permittivität ebenfalls eine plausible Erklärung für die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten der ZIO-Schichten.

Ein weiteres Merkmal der ZIO-Schichten ist, dass die Korngrenzstreuung im Vergleich zu den ITO-Schichten wesentlich schwächer ist. Dies wird aus einem Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten von Schichten mit gleicher Ladungsträgerkonzentration deutlich, die Beweglichkeit der ITO-Schichten ist geringer. Als Ursache für die Korngrenzstreuung bei hoch dotiertem ITO wurde die Segregation von Sn angeführt. Allerdings wirkt sich nur die Segregation der Sn^{2+} -Akzeptordefekte auf die Ladungsträgerverarmung und somit auf die Barriere an der Korngrenze aus, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinträchtigt. Die Segregation von Sn^{4+} -Donatordefekten ist somit nicht relevant im Hinblick auf die Korngrenzstreuung. Das Element Zirkonium nimmt jedoch in Verbindung mit Sauerstoff nur die Oxidationsstufe +4 an [288]. Aus diesem Grund würde eine Zr-Segregation, insofern sie aufträte, sich nicht auf die Korngrenzstreuung auswirken. Dies erklärt das unterschiedliche $\mu_{\text{H}} \cdot n_{\text{H}}$ -Verhalten von ITO und ZIO.

9.3.2 Zusammenfassung

Da die strukturellen Untersuchungen der ZIO-Schichten nur geringe Unterschiede in den Reflexintensitäten im Vergleich zu den undotierten In_2O_3 -Schichten zeigen, wird an dieser Stelle auf eine Präsentation dieser Ergebnisse verzichtet. In der Masterarbeit von Wardenga [198] sind die Ergebnisse detailliert gezeigt.

Die untersuchten Zr-dotierten In_2O_3 -Schichten weisen im Vergleich zu undotierten In_2O_3 -Schichten sehr gute elektrischen Transporteigenschaften auf. Die Schichten zeichnen sich unter optimalen Abscheidebedingungen insbesondere durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus. Ursache hierfür ist möglicherweise die im Vergleich zu undotiertem In_2O_3 höhere Permittivität der Schichten, welche die durch die ionisierte Störstellenstreuung bedingte Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{ij} und somit die sich nach der Matthiessen'schen Regel 4.4 ergebene („Gesamt“-) Ladungsträgerbeweglichkeit μ ansteigen lässt. Dies geht zudem mit einer Zunahme der Transmission im nahen Infrarot-Bereich einher [71, 281].

Ein Vorteil der Wahl von Zirkonium als Dotierelement gegenüber Zinn ist, dass keine akzeptorartigen Defektzustände an Korngrenzen durch die Segregation des Dotierelementes entstehen. Dies wirkt sich positiv auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus, da somit die Korngrenzstreuung sichtbar reduziert ist (siehe Abbildung 9.1).

9.4 H-Dotierung

Eine unabsichtliche Dotierung mit Wasserstoff wird als einer der Gründe für die außergewöhnlich hohen Ladungsträgerkonzentrationen von nominell undotiertem In_2O_3 diskutiert. In den Grundlagen in Abschnitt 3.4.3 wurden die H-Dotiermechanismen beschrieben. Eine absichtliche H-Dotierung kann jedoch sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich verbessern gegenüber dem undotierten Material. Erst vor kurzem wurde von Koida *et al.* eine Methode entwickelt, In_2O_3 :H-Schichten über einen Kathodenzerstäubungsprozess abzuscheiden [78]. Dies geschieht über die Zugabe von Wasser in das Prozessgas (Abscheidung bei Raumtemperatur) und einen anschließenden Ausheizschritt. Dieses Rezept wurde auch in dieser Arbeit verwendet und ist detailliert in Abschnitt 5.2 beschrieben. ITO_{10} :H-Schichten werden ebenfalls nach dieser Vorgehensweise prozessiert.

9.4.1 Elektrische Eigenschaften

Die Präparation der H-dotierten Schichten erfolgte wie in Abschnitt 5.2 beschrieben. Die unter Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten wurden im Anschluss an die Deposition entweder bei 200 °C, 300 °C oder 400 °C zwei Stunden im Vakuum ausgeheizt bzw. unbehandelt belassen. Anschließend wurden die Proben im Hall-Effekt-Messplatz vermessen. Die Hall-Parameter sowie die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Wasserpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sind

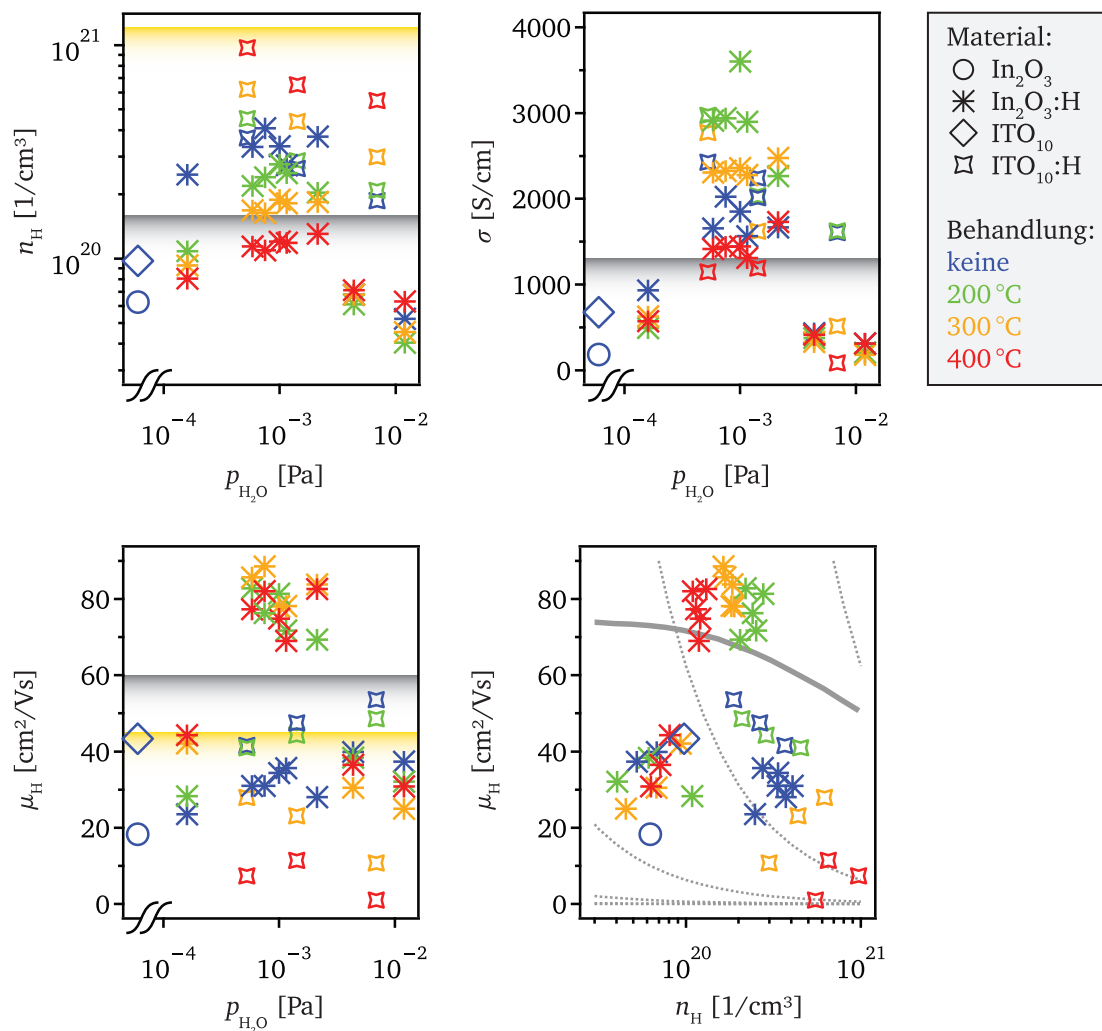


Abbildung 9.17: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{H} und Ladungsträgerkonzentration n_{H} von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ - und $\text{ITO}_{10}\text{:H}$ -Schichten als Funktion des Wasserpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O}}$ während der Abscheidung. Proben, die bei 200 °C, 300 °C bzw. 400 °C im Vakuum ($p \approx 10^{-7}$ mbar) zwei Stunden ausgeheizt wurden, sind grün, gelb bzw. rot farblich markiert. Nicht ausgeheizte Proben sind blau dargestellt. Als Referenz sind Hall-Parameter für je eine bei Raumtemperatur ohne Wasserzugabe abgeschiedene In_2O_3 - und ITO_{10} -Schicht gegeben, die nicht ausgeheizt wurden. Zudem ist eine obere Grenze für die unter Standardbedingungen von 400 °C unter reduzierenden Bedingungen prozessierten Schichten für In_2O_3 in grau und für ITO_{10} in gelb in die Graphen eingezeichnet. Unten rechts ist die zugehörige $\mu_{\text{H}}-n_{\text{H}}$ -Abhängigkeit gezeigt.

in Abbildung 9.17 gezeigt. Da sich der Wasserpartialdruck nicht stabil einstellen ließ, sondern tendenziell während der Deposition anstieg, ist der gemittelte $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert angegeben.

Zunächst sollen die Ergebnisse zu den H-dotierten In_2O_3 -Schichten vorgestellt und diskutiert werden, im Anschluss die der H-dotierten ITO_{10} -Schichten.

Für die Einordnung der Ergebnisse sind in Abbildung 9.17 zusätzlich die Messwerte einer ohne Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur abgeschiedenen In_2O_3 -Schicht eingezeichnet, sowie die besten (höchsten) Messwerte für σ , n_{H} und μ_{H} für bei reduzierenden Standardbedingungen präparierte In_2O_3 -Schichten (hier erfolgt die Darstellung in Balkenform).

Sowohl Ladungsträgerkonzentration als auch Ladungsträgerbeweglichkeit hängen von Wasserpartialdruck und Ausheiztemperatur ab. Maximale Ladungsträgerkonzentrationen werden für Wasserpartialdrücke um $1 \cdot 10^{-3}$ Pa erhalten, für deutlich größere und kleinere $p_{\text{H}_2\text{O}}$ nimmt n_{H} ab. Des Weiteren ist der Trend zu beobachten, dass die unbehandelten Schichten die größten Ladungsträgerkonzentrationen aufweisen und diese dann mit steigender Ausheiztemperatur abnehmen. Die Ladungsträgerkonzentrationen der $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten sind mit bis zu $4 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ hoch, sowohl im Vergleich zu der ohne Wasser bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht, als auch gegenüber den Standardschichten. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der nicht ausgeheizten $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten ist bereits merklich höher als die der undotierten In_2O_3 -Raumtemperaturreferenzprobe. Durch das Ausheizen von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit auf mehr als das Doppelte an auf bis zu $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und liegt damit deutlich über dem Referenzwert für In_2O_3 -Standardschichten (etwa $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Diese Zunahme ist jedoch nur für mittlere $p_{\text{H}_2\text{O}}$ um $1 \cdot 10^{-3}$ Pa zu verzeichnen. Bei Ausheiztemperaturen von 400°C nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber den niedrigeren Ausheiztemperaturen wieder ab. Insgesamt zeigt sich, dass für die Maximierung der Leitfähigkeit ein Wasserpartialdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ Pa und eine Ausheiztemperatur von 200°C verwendet werden sollten. Die Leitfähigkeit der $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Proben ist dann etwa dreimal größer als die der undotierten In_2O_3 -Schichten bei Verwendung der reduzierenden Standardparameter.

Die gemessenen Hall-Parameter und Ausheiztemperaturabhängigkeiten stimmen sehr gut mit den von Koida *et al.* gemessenen Werten überein [78, 79]. Der Wasserpartialdruckbereich für den Erhalt maximaler Leitfähigkeit erstreckt sich bei den Autoren jedoch über einen größeren Bereich von 10^{-4} Pa bis knapp 10^{-3} Pa. Bei 10^{-3} Pa nehmen sowohl n_{H} als auch μ_{H} wieder ab. Diese Verschiebung gegenüber den hier gemessenen Werten kann aus einer Überschätzung des Wasserpartialdrucks in dieser Arbeit resultieren, da dieser während der Abscheidung leider nicht konstant war, sondern deutlich anstieg. Insgesamt sind die hier gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen vergleichbar groß, die Ladungsträgerbeweglichkeit ist jedoch etwas kleiner als die von Koida *et al.* gemessene ($100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

Die Ergebnisse für $\text{ITO}_{10}\text{:H}$ sind ebenfalls in Abbildung 9.17 dargestellt, zusammen mit einer ohne Wasserzugabe bei Raumtemperatur abgeschiedenen ITO_{10} -Referenz sowie der für unter Standardbedingungen (400°C , keine Sauerstoffzugabe ins Prozessgas) gegebenen Hall-Größen. Interessanterweise ist die Ladungsträgerkonzentration für die nicht ausgeheizten Schichten für

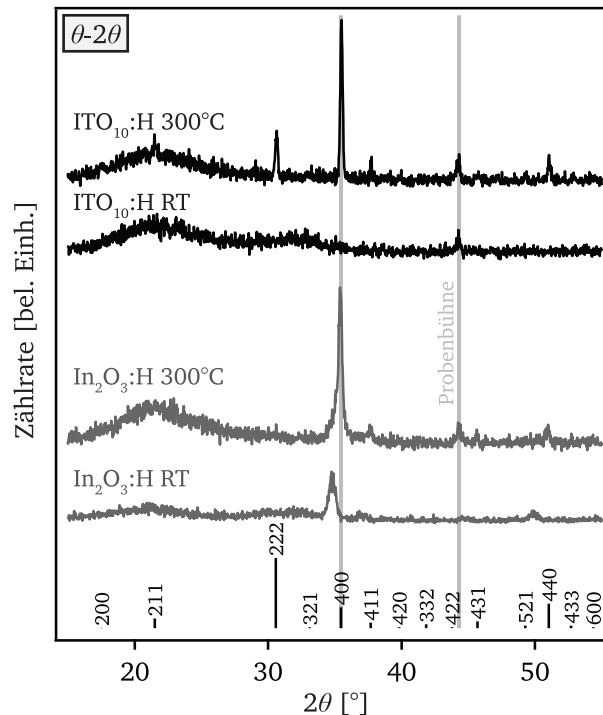


Abbildung 9.18: θ - 2θ -Diffraktogramme der H-dotierten In₂O₃- und ITO₁₀-Schichten, die nicht nachbehandelt (RT: Raumtemperatur) bzw. bei 300 °C ausgeheizt wurden. Zum Vergleich ist das PDF 00-006-0416 [216] für In₂O₃ dargestellt. Der bei 44,3° auftretende Reflex kann dem Probenstisch zugeordnet werden.

In₂O₃:H und ITO₁₀:H in etwa gleich; durch das Ausheizen steigt, im Gegensatz zu In₂O₃:H, für ITO₁₀:H die Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Ausheiztemperatur an. Auch für die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt ein gegenläufiger Trend vor. Durch den Ausheizschritt nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit ab, insbesondere bei 300 °C und 400 °C. Insgesamt erreichen die gemessenen Leitfähigkeiten von ITO₁₀:H die Standardwerte für ITO₁₀ von 7000 S/cm bis 8000 S/cm deswegen nicht.

9.4.2 Strukturelle Untersuchung

Die Röntgendiffraktogramme ausgewählter ungeheizter und ausgeheizter In₂O₃:H- und ITO₁₀:H-Schichten sind in Abbildung 9.18 dargestellt. Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten weisen hohe amorphe Anteile auf (In₂O₃:H) bzw. sind röntgenamorph (ITO₁₀:H). Durch das zweistündige Ausheizen in Vakuum bei 300 °C kristallisieren die Schichten mit einer $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Anhand des 400-Reflexes der In₂O₃:H-Probe ist gut ersichtlich, dass vor dem Heizschritt Druckspannungen in der Schicht vorliegen, da der 400-Reflex gegenüber der Pulverreferenz zu kleineren 2θ -Winkeln verschoben ist. Nach dem Heizschritt stimmen die Reflexlagen sowohl von In₂O₃:H als auch von ITO₁₀:H mit der der Pulverreferenz überein. Die anfänglich hauptsächlich amorphen Proben kristallisieren frei von Spannungen [78, 253]. Der 400-Reflex von In₂O₃:H ist jedoch nach dem Ausheizen asymmetrisch und zu kleineren Win-

keln verbreitert. Dies deutet darauf hin, dass die vor dem Ausheizen vorliegenden kristallinen Teilbereiche durch den Ausheizschritt unverändert bleiben.

Für die $\text{ITO}_{10}\text{:H}$ -Schichten kann aufgrund der $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung und der damit verbundenen Begünstigung der Sn^{2+} -Segregation geschlussfolgert werden, dass die Erhöhung der Korngrenzstreuung Ursache für die auffallend niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten dieser Schichten ist. Dies wurde bereits in Abschnitt 9.1.2 für unter sehr reduzierenden Bedingungen abgeschiedene ITO_{10} -Schichten diskutiert – durch das Vorliegen von Wasserstoff kann auch hier von sehr reduzierenden Bedingungen ausgegangen werden.

Ohne Zugabe von Wasser in das Prozessgas wächst In_2O_3 selbst bei Raumtemperatur nicht amorph auf (nicht dargestellt). Dass die Zugabe von Wasser die Kristallisation unterdrückt, wurde bereits von mehreren Autoren beobachtet, sowohl für In_2O_3 [78] als auch für ITO [289, 290]. Koida *et al.* zufolge liegt dies an der Adhäsion von H_2O -, H- und OH-Gruppen an der Oberfläche [291]. Ein Nachweis, dass sich mit steigendem Wasserpartialdruck die Konzentration der OH-Gruppen an der Oberfläche erhöht, konnte mittels photoelektronenspektroskopischen Messungen für die Schichten dieser Arbeit erbracht werden [32, 198]. Das Sauerstoff O_{1s} -Kernniveau zeigt mit steigendem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ eine zunehmende Schulter hin zu höheren Bindungsenergien. Diese Schulter kann adsorbierten Wasser-Molekülen oder Hydroxiden zugeordnet werden [292, 293]. Nach dem Ausheizen der Schichten verschwindet die Schulter des O_{1s} -Kernniveaus. Dies wird der Zersetzung der Hydroxide bzw. der Desorption von Wasser zugeschrieben [32, 294].

9.4.3 Diskussion und Zusammenfassung

In den beiden vorangehenden Abschnitten konnte zum einen gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Wasser in den Abscheidungsprozess die Schichten weitgehend amorph aufwachsen. Zum anderen konnten für $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten im Vergleich zu undotiertem In_2O_3 hohe Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten erreicht werden. Dabei fiel auf, dass sowohl für ungeheiztes (fast) amorphes $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ als auch für amorphes $\text{ITO}_{10}\text{:H}$ die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei über $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen. Der klassischen Denkweise zufolge wird erwartet, dass eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit eine hohe kristalline Ordnung bedingt [28, 68]. Ursache für die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in amorphem In_2O_3 bzw. ITO_{10} ist der Ursprung des Leitungsbands: Der Überlapp der In 5s-Orbitale, die das Leitungsband maßgeblich bilden, ist nicht durch die Nahordnung beeinflusst. Grund hierfür ist die Kugelsymmetrie der s-Orbitale, wodurch die ionisch-kovalente Bindung hinsichtlich der Überlappung der Orbitale richtungsunempfindlich wird [295, 296].

Ein Vergleich der unter Zugabe von Wasser abgeschiedenen In_2O_3 - und ITO_{10} -Schichten zeigt, dass die Ladungsträgerkonzentration für die nicht ausgeheizten Schichten in beiden Materialien gleich ist. Die Sn-Dotierung scheint demnach keinen Effekt auf die Ladungsträgerkonzentration im amorphen Material zu haben. Diese Beobachtung wurde bereits von anderen Autoren gemacht [146, 297–299]. Zunächst amorph abgeschiedene ITO-Schichten haben eine vergleichsweise niedrige Ladungsträgerkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$. Beim Ausheizen wer-

den durch den Kristallisationsprozess, der zwischen 150 °C und 250 °C einsetzt, die Sn-Donatoren aktiviert, die Ladungsträgerkonzentration steigt an [297, 299]. Dies konnten Rogozin *et al.* durch ein *in-situ* Experiment bestätigen: Die Aufzeichnung des Ladungsträgerkonzentrationsverlaufs während eines isothermischen Vakuumheizschritts ($T = 235\text{ °C}$) und zusätzlich durchgeführten *in-situ* Röntgenbeugungs- und Ellipsometriemessungen zeigen, dass der Ladungsträgerkonzentrationsanstieg zeitgleich mit der Kristallisation auftritt [300].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in dem in Abschnitt 6.2 beschriebenen Hall-Effekt-Aufbau durch Wardenga ebenfalls *in-situ* Vakuum-Ausheizexperimente an $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ durchgeführt. Details zu den Ergebnissen sind in Referenz [32] veröffentlicht. An dieser Stelle werden die Informationen gegeben, die für die Interpretation der Hall-Parameter (Absolutwert und Änderung) hilfreich sind im Hinblick auf die Ausheiztemperatur.

Es ist davon auszugehen, dass die Schichten direkt nach der Deposition aus einer amorphen Indiumhydroxidphase bestehen mit ersten, kleinen In_2O_3 -Kristalliten [32, 294]. Zu Beginn des Heizprozesses steigt die Ladungsträgerkonzentration der Schichten – unabhängig von der Heiztemperatur – kurzzeitig an, was dem Kristallisationsprozess zugeordnet werden kann [300]. Zugleich wird das Indiumhydroxid zersetzt, wobei Sauerstoff und Wasserstoff frei werden. Daraus resultiert eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, vermutlich durch Einbau von interstitiellem Sauerstoff bzw. Vernichtung von Sauerstoffvakanzten sowie Abnahme der H-Dotierung. Letzteres kann durch thermische Desorptionsspektroskopie bestätigt werden [294]. Je höher die Ausheiztemperatur, desto weiter fortgeschritten ist dieser Prozess nach zwei Stunden, was die Ursache für die sinkende Ladungsträgerkonzentration mit steigender Ausheiztemperatur in Abbildung 9.17 ist. Parallel dazu steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich an. Bei Ausheiztemperaturen bis zu einschließlich 200 °C stellt sich in den *in-situ* Ausheizexperimenten nach dem Anstieg eine konstant (hohe) Ladungsträgerbeweglichkeit ein. Für Temperaturen von 250 °C und höher hingegen durchläuft die Ladungsträgerbeweglichkeit ein Maximum und nimmt anschließend wieder ab. Dabei gilt: je höher die Temperatur, desto zügiger die Abnahme. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit für hohe Temperaturen wieder abnimmt, scheint ein die Kristallstruktur betreffender Einfluss (Kristallisation sowie die Tatsache, dass die Schicht spannungsfrei ist) unwahrscheinlich als Ursache für die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten; im Gegenteil, verbesserte strukturelle Eigenschaften durch Kornwachstum sollten sich positiv auswirken. Wahrscheinlicher ist, dass die Korngrenzen durch Wasserstoff passiviert werden. Eine H-Passivierung wurde für In_2O_3 [79] sowie für andere TCOs [116, 301] bereits formuliert. Bei der H-Passivierung werden ungesättigte Bindungen an Korngrenzen abgesättigt und somit die Korngrenzfallendichte reduziert. Daraus resultiert eine Abnahme der energetischen Barriere an der Korngrenze und somit eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Auch durch einen Vergleich der ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeit aus Hall-Messungen und optischen Messungen bestätigt sich dies [294]. Da die beiden Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit in etwa gleich groß sind, liegt hiermit der Nachweis vor, dass die Korngrenzstreuung die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht (wesentlich) beeinflusst. Die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit für Ausheiztemperaturen $T \geq 250\text{ °C}$ kann demnach durch eine Depassivierung der Korngrenzenzu-

stände erklärt werden – Korngrenzstreuung wird relevant. Hierbei entweicht nachweislich Wasserstoff aus der Probe [294].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Zugabe von Wasser während der Abscheidung und einen sich anschließenden Ausheizschritt bei vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen von 200 °C sehr gut leitfähige TCO-Schichten hergestellt werden können. Diese zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Ursache hierfür ist vermutlich die Passivierung der Korngrenzen mit H.

9.5 Vergleich der Dotierstoffe und Zusammenfassung

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Dotierungen zusammengefasst im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften. Hierbei wird unter der Betitelung „Dotierung“ auch das undotierte In_2O_3 verstanden.

Zunächst soll diskutiert werden, welcher Zusammenhang zwischen μ_{H} und n_{H} im „Idealfall“ zu erwarten wäre, das heißt unter der Annahme, alle Schichten verhielten sich gleich. (Eine ähnliche Betrachtung wurde bereits in Abschnitt 9.2.1, Abbildung 9.12 zur Sn-Dotierung durchgeführt.)

Wie die $\mu_{\text{H}}-n_{\text{H}}$ -Abhängigkeit für Einkristalle aussieht, ist in Abbildung 9.1 zusätzlich zu den Ergebnissen für die polykristallinen Schichten aufgetragen. Liegt neben den für Einkristalle relevanten Streumechanismen (ionisierte Störstellenstreuung und Streuung an polar optischen Phononen) in polykristallinen Schichten zusätzlich Korngrenzstreuung vor, so sollte diese $\mu_{\text{H}}-n_{\text{H}}$ -Abhängigkeit bei Schichten gleicher Korngröße und Korngrenzfallendichte nach dem Seto-Modell gleich aussehen. Im Fall hoher Ladungsträgerkonzentrationen, wenn Korngrenzstreuung irrelevant ist, entspräche der $\mu_{\text{H}}-n_{\text{H}}$ -Verlauf dem des Einkristalls. In dem n_{H} -Bereich, in dem die Korngrenzstreuung relevant ist, nähme μ_{H} des polykristallinen Materials gegenüber der Einkristallbeweglichkeit ab. Die Auftragung der Ladungsträgerbeweglichkeit gegen die Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 9.1) zeigt jedoch keinen „einheitlichen Verlauf“, sondern weist eine breite Streuung der Datenpunkte auf. Insgesamt nimmt jedoch die Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Ladungsträgerkonzentration zu, was eindeutig der Korngrenzstreuung zuzuordnen ist.

Die am besten leitfähigen Proben einer Dotierung weisen sehr ähnliche Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten auf – es bilden sich Messpunktanhäufungen. Die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten weisen Zr- und H-dotierte In_2O_3 -Schichten auf. Die maximalen Ladungsträgerbeweglichkeiten der undotierten und der niedrig Sn-dotierten $\text{ITO}_{0,5}$ -Schichten sind – obwohl die Ladungsträgerkonzentration ähnlich groß ist wie bei den zuerst genannten Dotierungen – deutlich geringer. Auch für das kaum mehr dotierte ITO_2 , dessen Ladungsträgerkonzentration nur unwesentlich höher ist als von ZIO_2 , ist die Ladungsträgerbeweglichkeit unabhängig von n_{H} im Vergleich zu ZIO_2 wesentlich niedriger. Die hoch Sn-dotierten ITO_{10} -Schichten erreichen sogar niemals Ladungsträgerbeweglichkeiten über $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was im Vergleich zu den anderen Dotierungen den niedrigsten Maximalwert darstellt. Insgesamt liegen somit im Hinblick auf die maximale Ladungsträgerbeweglichkeit deutliche Unterschiede zwi-

schen den Dotierungen vor. Eine Ursache dafür, dass die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten der polykristallinen Schichten hierbei teilweise die berechneten Einkristallwerte übersteigen, ist auf Fehler im Modell zurückzuführen und wird auch von Preissler *et al.* für epitaktische, „einkristalline“ Schichten beobachtet [29]. Eine weitere, jedoch nur für die Dotierung mit Zr zugrundeliegenden Ursache liegt in der Erhöhung der Permittivität des In_2O_3 durch die Zugabe von ZrO_2 , was sich positiv auf die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen auswirkt.

Die Unterschiede in der Ladungsträgerbeweglichkeit betreffen nicht nur die Maximalwerte. Werden die Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiedener Dotierungen bei gleicher Ladungsträgerkonzentration gegenübergestellt, so fällt zum Beispiel auf, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit der hochdotierten ITO_{10} -Schichten deutlich geringer ist als die aller anderen Dotierungen (einschließlich des undotierten Materials). (Eine Betrachtung für Ladungsträgerkonzentrationen bei $1 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ bis $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ zeigt dies sehr deutlich, siehe hierzu auch Abbildung 10.5 in Kapitel 10.)

Für alle Dotierstoffe wird eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration bei Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas beobachtet (ausgenommen der H-Dotierung aufgrund der abweichenden Präparation). Dies wird durch den vermehrten Sauerstoffeinbau in die Schicht verursacht, welche der Bildung von Sauerstoffvakanz (Donatordefekte) entgegenwirkt (bzw. solche vernichtet) oder durch die Bildung von interstitiellem Sauerstoff (Akzeptordefekt) die Dotierung kompensiert. Mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration nimmt auch die Ladungsträgerbeweglichkeit ab. Dies zeigt an, dass Korngrenzstreuung die anderen Streumechanismen dominiert.

Ein weiterer, durch die Dotierung bedingter Unterschied findet sich in der Empfindlichkeit der Schichten gegenüber dem Beschuss mit Sauerstoffionen. Bei Abscheidung der Schichten unter oxidierenden Bedingungen bei 400°C ist die elektrische Leitfähigkeit insbesondere für In_2O_3 nicht gut reproduzierbar; sie streut über drei Größenordnungen. Mit zunehmender Sn-Dotierkonzentration nimmt die Streuung ab⁹. Ursächlich hierfür ist die von der Temperatur sowie über die Defektchemie ebenfalls von der Ladungsträgerkonzentration abhängige Sauerstoffdiffusion: Bei 400°C ist die Sauerstoffdiffusion in ITO_{10} schnell genug, um überschüssigen Sauerstoff bereits bei der Abscheidung wieder auszubauen. Bei In_2O_3 hingegen ist die Diffusion bei 400°C an der Grenze, um den Ausbau zu ermöglichen, was in Verbindung mit geringen Variationen der Depositionsbedingungen zu den Variationen der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Eine weitere Gemeinsamkeit zeigt sich bei der ergänzenden Charakterisierung der Schichten mittels Röntgenbeugung. Die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas wirkt sich kaum merklich auf die Reflexintensitäten und -positionen aus. Durch die Substrattemperaturerhöhung wird jedoch die Druckspannung in den Schichten reduziert. Ergänzende Messungen an epitaktisch abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten zeigen, dass eine Korrelation zwischen Texturierung und Spannung mit den elektrischen Eigenschaften nicht gegeben scheint, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Relaxationsmessungen ist (siehe Abschnitt 8.2). Jedoch wird aus rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen sichtbar, dass die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas Auswirkung auf die Korngröße hat. Aufnahmen wurden von undotiertem In_2O_3 und ITO_{10} an-

⁹ Für ZIO kann der Effekt aufgrund mangelnder Probenstatistik nicht beurteilt werden.

gefertigt: Unter oxidierenden Bedingungen sind die Korndurchmesser mit ca. 60 nm deutlich kleiner als unter reduzierenden Bedingungen mit etwa 170 nm. Dies wird der Defektbildung in Folge des verstärkten Sauerstoffionenbeschusses bei Sauerstoffzugabe zugeschrieben.

Als Ursachen für die unterschiedlichen (maximalen) Ladungsträgerbeweglichkeiten der verschiedenen Materialdotierungen wurden die folgenden Aspekte diskutiert:

- | | |
|--------------|---|
| Sn-Dotierung | Für die Sn-dotierten Proben wird von einer Sn-Segregation an den Korngrenzen ausgegangen. Diese wirkt sich vermutlich negativ auf die Korngrenzstreuung aus, eine Erhöhung der Korngrenzbarriere als Konsequenz steht zur Diskussion. Niedrige Ladungsträgerbeweglichkeiten von stark reduzierten Schichten mit einer $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung können, unterstützt durch DFT-Berechnungen [279], auf eine diese Orientierung betreffende verstärkte Sn^{2+} -Segregation zurückgeführt werden. |
| Zr-Dotierung | Die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten der Zr-dotierten Schichten ergeben sich aus der Erhöhung der Permittivität durch die Zugabe von ZrO_2 . Die erhöhte Permittivität führt zu einer Zunahme der aus der ionisierten Störstellenstreuung resultierenden Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{ij} . Da Zr nur mit der Oxidationsstufe +4 auftritt, hätte eine Zr-Anreicherung an der Korngrenze keine Auswirkung auf die Korngrenzbarriere. |
| H-Dotierung | Grund für die Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten ist sehr wahrscheinlich die Passivierung von <i>Dangling Bonds</i> an der Korngrenze. Dies reduziert die Korngrenzfallendichte und somit die Korngrenzstreuung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird im Vergleich zu undotiertem In_2O_3 bei gleicher Ladungsträgerkonzentration deutlich erhöht. Ein Effekt auf die Permittivität ist hierbei nicht zu erwarten. |

Aus der Betrachtung der Ergebnisse und der Diskussion wird deutlich, dass die Korngrenzstreuung eine zentrale Rolle für das Verständnis der $\mu_{\text{H}} \cdot n_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der hier hergestellten und charakterisierten Schichten einnimmt. Hierbei hat neben der Ladungsträgerkonzentration offenbar die Wahl des Dotierstoffes erheblichen Einfluss. Bisher wurde jedoch nur vermutet, dass sich in Folge der unterschiedlichen Einwirkungen der Dotierung die Korngrenzbarrieren verändern. Eine Messung der Barrierenhöhen ist deshalb an dieser Stelle wünschenswert. Idealerweise könnte dabei geklärt werden, ob die Korngrenzfallendichte von der Dotierung und der Dotierkonzentration abhängt. Das folgende Kapitel 10 beschäftigt sich deswegen intensiv mit der Korngrenzstreuung.

Im Hinblick auf die Optimierung der Leitfähigkeit ist neben einer Maximierung der Ladungsträgerbeweglichkeit vor allem eine Maximierung der Ladungsträgerkonzentration gefragt. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerkonzentration durch die Dotierung erhöht wird, allerdings steuert nicht immer jedes eingebrachte Dotieratom ein Elektron zur Leitung bei. In Tabelle 9.1 sind die theoretisch erreichbaren Ladungsträgerkonzentrationen aufgelistet für die verschiedenen Zusammensetzung unter der Annahme, dass jedes Dotieratom ionisiert vorliegt.

Durch intrinsische Defekte eingebrachte Ladungsträger werden hierbei nicht berücksichtigt. Bei den ITO-Schichten übersteigt die maximal gemessene Ladungsträgerkonzentration n_H bei ITO_{0,5} und ITO₂ den theoretischen Wert, für das hochdotierte ITO₁₀ entspricht n_H jedoch nur der Hälfte der theoretischen Ladungsträgerkonzentration. Die ZIO-Schichten weisen ein anderes Verhalten auf: Für ZIO₁ stimmen die theoretischen und gemessenen Werte im Rahmen der Ungenauigkeit überein, doch bereits ZIO₂ mit einer Dotierung von 2 Gewichtsprozent ZrO₂ erreicht nur 60 % der theoretischen Ladungsträgerkonzentration. Diese Ergebnisse weisen auf eine niedrigere Löslichkeit von ZrO₂ in In₂O₃ gegenüber SnO₂ hin, welche gemäß der Phasendiagramme auch erwartet wird [88, 89, 104]. Ein ideales Dotierelement für In₂O₃ müsste somit die Vorteile von Sn, im Hinblick auf die gute Löslichkeit des SnO₂, und die Vorteile von Zr, mit nur einer stabilen Oxidationsstufe, vereinen.

10 Korngrenzstreuung

Im vorangehenden Kapitel wurden die elektrischen Eigenschaften undotierter und dotierter In_2O_3 -Schichten vorgestellt. Es zeigte sich, dass die Dotierelemente und ihre Konzentration nicht nur auf die Ladungsträgerkonzentration Einfluss ausüben, sondern sich auch unterschiedlich auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirken. Zum Beispiel verringert eine hohe Sn-Dotierung die Ladungsträgerbeweglichkeit, durch eine H-Dotierung kann sie hingegen vergleichsweise hohe Werte erreichen. Es wurde vermutet, dass die Ursache hierfür in der Korngrenzstreuung liegt und aufgrund unterschiedlicher Falllenzustandsdichten zustande kommt. Dies soll unter anderem in diesem Kapitel analysiert werden.

Es wird daher zunächst auf die Bestimmung der Korngrenzbarriere aus experimentellen Daten eingegangen und die Ergebnisse dazu werden präsentiert. Im Anschluss wird vorgestellt, wie die Korngrenzbarriere simuliert werden kann und wie sich Einflüsse, wie zum Beispiel die Korngrenzfallenzustandsdichte, auf die Höhe der Barriere auswirken. Abschließend werden Mess- und Simulationsergebnisse verglichen und diskutiert.

10.1 Experimentelle Ermittlung der Korngrenzbarrieren

Die Korngrenzbarriere wird aus temperaturabhängigen Messungen der Hall-Beweglichkeit μ_H ermittelt. Hierbei wird als Grundlage Gleichung 4.13 aus dem Seto-Modell angewandt. Jedoch wird nicht der von Seto gegebene Vorfaktor μ_0 verwendet, sondern eine von Bierwagen¹ modellierte temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls. Die in dieser Arbeit entwickelte Auswertung wird im ersten Abschnitt erläutert. Anschließend werden Ergebnisse von Hall-Messungen vorgestellt, welche bei niedrigen Temperaturen gemessen wurden und die die Grundlage zur Bestimmung der Korngrenzbarriere bilden. Zuletzt werden die so erhaltenen Ergebnisse der Korngrenzbarrierenhöhen gezeigt und diskutiert.

10.1.1 Methodik

Die Bestimmung der Korngrenzbarriere aus experimentellen Daten erfolgt in der Literatur häufig über Gleichung 4.13 des Seto-Modells. Hierbei fließt in den Vorfaktor $\mu_{0,\text{Seto}}$ für die Korngrenzstreuung die Temperatur mit $T^{-1/2}$ ein. Aus der Auftragung temperaturabhängiger Hall-Effekt-Daten in Form von $\log(\mu_H/T)$ gegen $1/T$ kann die Korngrenzbarriere E_B ermittelt werden. Die genannte Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors $\mu_{0,\text{Seto}}$, welcher die Ladungsträgerbeweglichkeit im Korn beschreibt, ist jedoch fragwürdig. Für In_2O_3 -Einkristalle und epitaktische Schich-

¹ Oliver Bierwagen, Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5–7, 10117 Berlin, Deutschland

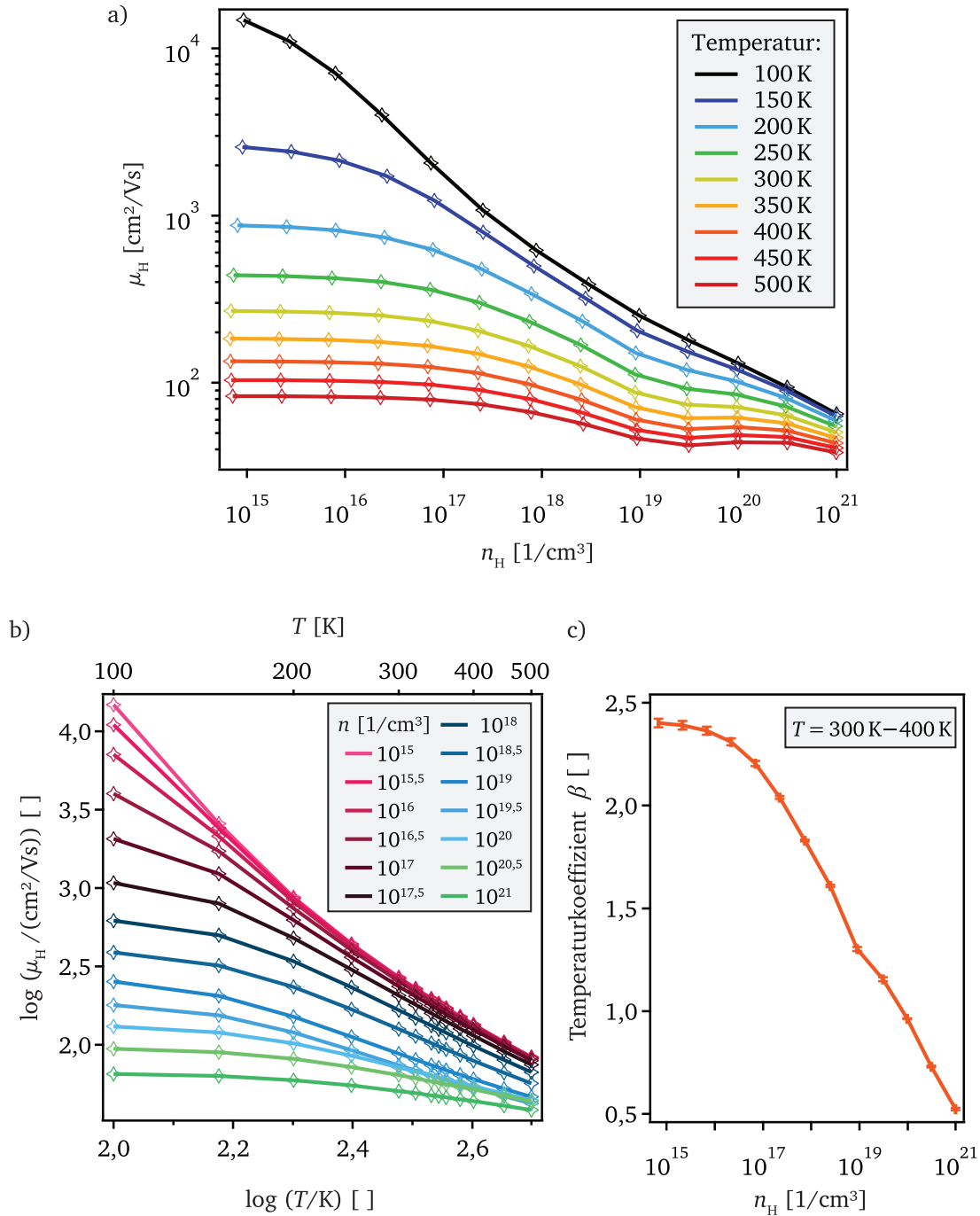


Abbildung 10.1: a) Von Bierwagen berechnete Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H als Funktion der Ladungsträgerkonzentration n_H für 100 K bis 500 K. b) Doppellogarithmische Auftragung von μ_H gegen T . c) Gefitteter Temperaturkoeffizient β für den Temperaturbereich von 300 K bis 400 K.

ten wurden durchaus betragsmäßig größere Exponenten für die Temperaturabhängigkeit gemessen [58, 231]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Modell vorgeschlagen, bei dem die temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls $\mu_0(T)$ als Basis für das Korngrenzstreumodell verwendet wird. Dies wurde zum Beispiel von Kazmerski vorgeschlagen [171]. Wie aus den von Preissler und Bierwagen *et al.* modellierten Ladungsträgerbeweglichkeiten hervorgeht (siehe Kapitel 4.3), ändert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration, da unterschiedliche Streumechanismen über den großen von In_2O_3 abgedeckten Bereich der Ladungsträgerkonzentration dominieren [29]. Aus diesem Grund ist auch die Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall nicht nur eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration, sondern auch der Temperatur T . Die aus der Korngrenzstreuung resultierende Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{KG} kann damit wie folgt angegeben werden:

$$\mu_{\text{KG}}(T, n) = \mu_0(T, n) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (10.1)$$

Die temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration wurde freundlicherweise von Bierwagen eigens für diesen Zweck berechnet und zur Verfügung gestellt. Hierfür wird aus den von Preissler und Bierwagen *et al.* [29] vorgeschlagenen Modellen dasjenige für die Ladungszahl $Z = 1$ und einer effektiven Masse von $m_{\text{e}}^* = 0,3$ verwendet (Abbildung 4.2 unten, schwarze durchgezogene Linie). Für dieses Modell wurde von Bierwagen für den Temperaturbereich von 100 K bis 500 K die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in halben Dekaden von n berechnet (in 50 K-Schritten). Zusätzlich wurde der Bereich von 300 K bis 400 K in 20 K-Schritten verfeinert, da dieser Bereich den Großteil der hier durchgeführten Messungen abdeckt. Eine Auftragung der Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für die verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 10.1 oben dargestellt. Aus dem doppellogarithmisch aufgetragenen Graphen unten links ($\log \mu_{\text{H}}$ gegen $\log T$) ist ersichtlich, dass die Steigung für den Temperaturbereich oberhalb von 250 K näherungsweise konstant ist. Für niedrigere Temperaturen ist ein Abfall der Steigung zu beobachten, welcher aus dem Einfrieren von Phononen resultiert. Für die folgende Auswertung wird deshalb nur der Bereich von 300 K bis 400 K verwendet und der Temperaturkoeffizient β gemäß der folgenden Beziehung erhalten:

$$\mu_0(T) \propto T^{-\beta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mu_1}{\mu_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{-\beta} \quad (10.2)$$

Wird Gleichung 10.2 in Gleichung 10.1 eingesetzt, entsteht somit für $T = 300 \text{ K}$ insgesamt die Beziehung:

$$\mu_{\text{KG}}(T) = \mu_0(300 \text{ K}) \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (10.3)$$

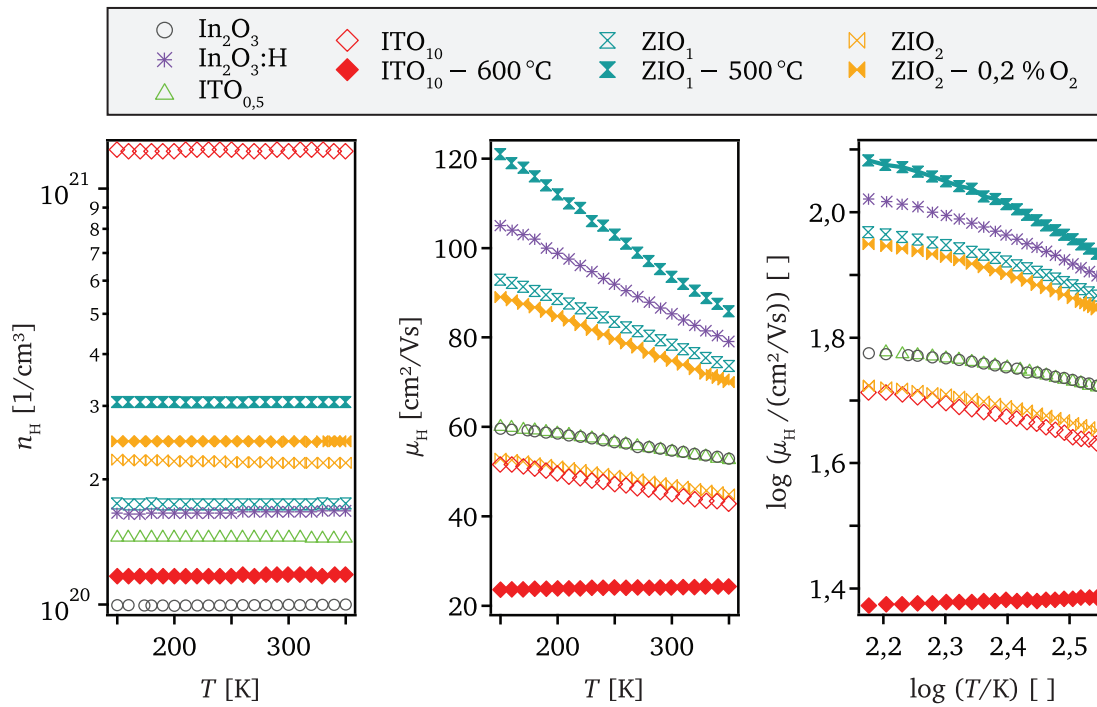


Abbildung 10.2: Ergebnisse der Tieftemperatur-Hall-Messungen für n_H und μ_H an unterschiedlich prozessierten und dotierten In_2O_3 -Schichten (Informationen zur Materialabkürzung und Targetzusammensetzung finden sich in Tabelle 5.1). Insofern nicht anders angegeben, wurde eine Abscheidetemperatur von 400°C verwendet bei reinem Ar als Prozessgas.

Mit Hilfe einer Anpassung der Funktion 10.3 an die Messwerte kann die Korngrenzbarriere E_B aus den experimentell gemessenen Daten ermittelt werden. Für μ_0 (300 K) werden dabei jedoch nicht die von Bierwagen berechneten Werte eingesetzt, um den Fehler für die Bestimmung der Barriere zu minimieren. Grund hierfür ist, dass sowohl der Absolutwert μ_H als auch die Temperaturabhängigkeit (in Form des Temperaturkoeffizienten β) fehlerbehaftet sind. Stattdessen wird μ_0 (300 K) als Fitparameter variabel belassen. Der Wert für β wird aus Abbildung 10.1 für die jeweilige Ladungsträgerkonzentration n_H linear interpoliert.

10.1.2 Hall-Effekt-Messungen bei niedrigen Temperaturen

Eine Voraussetzung für temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen war die Reversibilität der Messung; dies bedeutet, dass die Temperatur ausreichend niedrig gewählt werden musste, um eine stöchiometrische Veränderung der Probe zu vermeiden. An einigen Proben führte Weidner Messungen in einem Kryostaten bei 150 K bis 350 K in der Gruppe von Shigesato (Aoyama Gakuin University, Sagamihara, Japan) durch. Hier stand ein kommerzieller Hall-Messplatz (HL5500PC, Bio-Rad) mit einer Magnetfeldstärke von 0,32 Tesla zur Verfügung. Des Weiteren wurden in dem in Abschnitt 6.2 beschriebenen Aufbau Messungen von Raumtemperatur bis 70°C , 90°C bzw. 100°C (probenabhängig) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen im Kryostaten sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Durch den Aufbau bedingt waren nur Proben mit vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten und

Ladungsträgerbeweglichkeiten messbar. Die Ladungsträgerkonzentration ist dementsprechend ebenfalls hoch und unveränderlich mit der Temperatur, was auf entartete Halbleiter hinweist [141, 302]. Mit Ausnahme einer Probe ($\text{ITO}_{10} - 600^\circ\text{C}$) sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit für alle Proben mit steigender Temperatur ($\frac{d\mu}{dT} < 0$). Für einen durch Korngrenzbarrieren dominierten Gesamtstreuprozess wäre eine Temperaturaktivierung nach Gleichung 10.1 zu erwarten gewesen ($\frac{d\mu}{dT} > 0$). Für die meisten Proben überwiegt demnach die Phononenstreuung. Zudem ist die Tendenz zu beobachten, dass die (negative) Steigung $-\frac{d\mu}{dT}$ mit steigender Ladungsträgerbeweglichkeit immer kleiner wird (betragsmäßig wird sie größer). Lediglich eine bei 600°C abgeschiedene ITO_{10} -Probe mit vergleichsweise geringer Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt eine Temperaturaktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit ($\frac{d\mu}{dT} > 0$). Hier scheint die Korngrenzstreuung in den Vordergrund zu treten. Werden die Ergebnisse doppellogarithmisch aufgetragen, wird die Abflachung der Steigung bei Temperaturen unterhalb von 250 K aufgrund des Einfrierens von Phononen sichtbar, was in guter Übereinstimmung mit den von Bierwagen berechneten Verläufen für Einkristalle ist (vergleiche Abbildung 10.1). Für den Fit zur Bestimmung der Korngrenzbarriere E_B wird der Bereich von 250 K bis 350 K verwendet (Gleichung 10.3).

Die Rohdaten einer temperaturabhängigen Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit sind in Abbildung 10.3 für zwei bezüglich ihrer Raumtemperaturbeweglichkeit stark unterschiedliche Proben gezeigt: Die H-dotierte In_2O_3 -Schicht zeigt eindeutig $\frac{d\mu}{dT} < 0$, während die undotierte In_2O_3 -Schicht eine positive Steigung $\frac{d\mu}{dT} > 0$ aufweist. Die μ_H -Gleichgewichtswerte für diese beiden und einige weitere Proben wurden ermittelt und in Abbildung 10.4 aufgetragen. Die zur Ermittlung der Korngrenzbarriere über Gleichung 10.3 erstellten Fits sind in Grün dargestellt. Eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten ist erkennbar.

Obwohl temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen eine gängige Methode zur Klärung von vorherrschenden Streumechanismen darstellen, gibt es insgesamt erstaunlich wenige Daten zu dem ansonsten umfangreich untersuchten Material In_2O_3 . Zudem fällt die Interpretation eher dürftig aus – ein Anfitten der Datensätze hinsichtlich Korngrenzstreuung wird nur selten durchgeführt [31, 175, 276]. Im Folgenden sollen die Literaturergebnisse kurz vorgestellt werden: Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen an Einkristallen wurden von Weiher und Scherer durchgeführt [58, 303]. Die Einkristalle weisen Ladungsträgerkonzentrationen zwischen 10^{17} 1/cm^3 und 10^{19} 1/cm^3 auf und zeigen eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur in dem hier betrachteten Temperaturbereich ($\frac{d\mu}{dT} < 0$). Auch die mittels MBE [231] oder PLD [103, 141] abgeschiedenen epitaktischen Schichten zeigen dieses Verhalten. Temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit polykristalliner Dünnschichtproben zeigen oft ebenfalls $\frac{d\mu}{dT} < 0$ [31, 79, 148, 276, 294, 302, 304, 305], in manchen Fällen wird allerdings auch $\frac{d\mu}{dT} > 0$ beobachtet [31, 148, 175, 276, 305]. Hierbei kann aus den Literaturdaten die Regelmäßigkeit abgelesen werden, dass $\frac{d\mu}{dT} < 0$ nur bei Ladungsträgerkonzentrationen von $n_H \leq 3 \cdot 10^{20}\text{ 1/cm}^3$ auftritt. Dies deckt sich mit den Messungen dieser Arbeit. Kikuchi *et al.* [148, 276] senkt durch Ausheizen der Proben in Sauerstoff bzw. Ozon die Ladungsträgerkonzentration ab und erzielt damit einen Wechsel des Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von negativ nach positiv. Dies wurde auch in dieser Arbeit in ähnlicher Form beobachtet, siehe Abbildung 8.6.

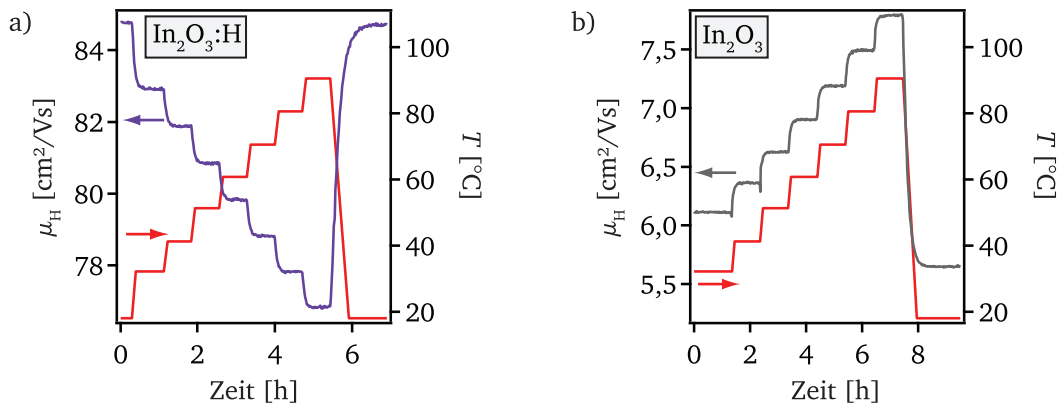


Abbildung 10.3: Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H als Funktion der Temperatur bis ca. 90 $^{\circ}\text{C}$ von a) einer $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ -Schicht und b) einer In_2O_3 -Schicht.

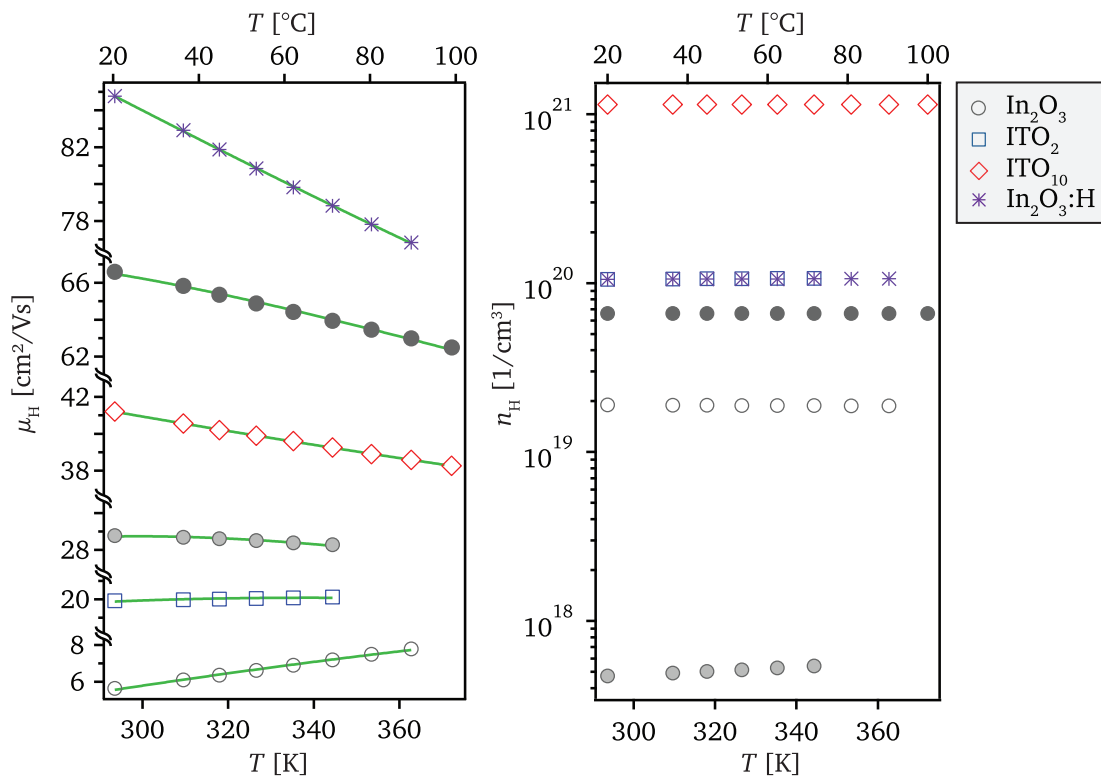


Abbildung 10.4: Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H und Ladungsträgerkonzentration n_H ausgewählter Hall-Messungen von Raumtemperatur bis max. 100 $^{\circ}\text{C}$ von drei verschiedenen In_2O_3 -Schichten und jeweils einer ITO_2 -, ITO_{10} und $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ -Schicht. Die zugehörigen mittels Gleichung 10.3 erstellten Fits sind grün eingezeichnet.

Alle Autoren, die Proben unterschiedlicher Ladungsträgerbeweglichkeit hinsichtlich des Temperaturverhaltens untersuchen und die einen Abfall der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur nachweisen, beobachten, dass die Steigung bei Proben mit höherer Ladungsträgerbeweglichkeit höher ist als bei Proben mit niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit [31, 79, 103, 148, 302]. Die gleiche Tendenz ist auch hier ersichtlich (siehe Abbildungen 10.4 und 10.2). Dies ist auch für einen Einkristall zu erwarten, da der Temperaturkoeffizient β mit steigender Ladungsträgerbeweglichkeit zunimmt, was einem Abfall der Ladungsträgerkonzentration entspricht (siehe Abbildung 10.1).

10.1.3 Korngrenzbarrierenhöhen

Die aus den Fits mit Gleichung 10.3 aus den temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messungen erhaltenen Korngrenzbarrieren E_B sind in Abbildung 10.5 oben links in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n_H dargestellt. Zusätzlich sind darunter die zu den jeweiligen Proben gehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_H gezeigt. Alle Proben, die direkt nach der Deposition vermessen wurden, sind farbig dargestellt. Schwarze Symbole entsprechen nachbehandelten Proben (Temperaturbehandlung, Relaxationsmessung). Von Bierwagen standen zwei mittels Molekularstrahlepitaxie epitaktisch auf YSZ abgeschiedene Schichten (undotiert und Sn-dotiert) als Referenzen zur Verfügung.

Die ermittelten Barrieren liegen im Bereich von 3 meV bis etwa 100 meV. Die Barrierenhöhe steigt im Allgemeinen mit sinkender Ladungsträgerkonzentration an. Für $n_H < 3 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ wird die Streuung von E_B größer. Es zeigt sich jedoch, dass auch Dünnschichtproben, deren Ladungsträgerbeweglichkeit über der von Bierwagen berechneten Kurve der Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls liegen, eine Korngrenzbarriere von bis zu 14 meV aufweisen. Hierbei handelt es sich um die H- und Zr-dotierten Schichten sowie um die epitaktische Sn-dotierte Schicht von Bierwagen. Der Erwartung entsprechend müsste die Korngrenzbarriere für diese Proben näherungsweise null sein. Grund für die Abweichung ist, dass in der Rechnung von Bierwagen vermutlich der Phononenbeitrag im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ bis $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ überschätzt wird [29], weshalb zum einen der Absolutwert für die modellierte Beweglichkeit in diesem Bereich zu klein und zum anderen der Temperaturkoeffizient β zu groß ausfällt. Ein zu großes β führt zu einer Überschätzung der Korngrenzbarriere. Eine Verbesserung des Modells für den Einkristall wäre an dieser Stelle wünschenswert und ist auch bereits von Bierwagen in Bearbeitung. Die undotierte epitaktische In_2O_3 -Schicht von Bierwagen weist im Vergleich zu polykristallinen Schichten mit ähnlicher Ladungsträgerkonzentration eine sehr niedrige Barriere auf (5 meV versus $> 50 \text{ meV}$). Die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Probe liegt dabei unterhalb des berechneten Wertes. Dies weist insgesamt darauf hin, dass das Bierwagen'sche Modell in diesem Ladungsträgerkonzentrationsbereich besser mit den experimentellen Daten übereinstimmt als für Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{20} 1/cm^3 .

Da die Korngrenzbarriere von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist, ist für eine Überprüfung, ob die Dotierungselemente und -konzentrationen einen Einfluss auf die Korngrenzbarriere

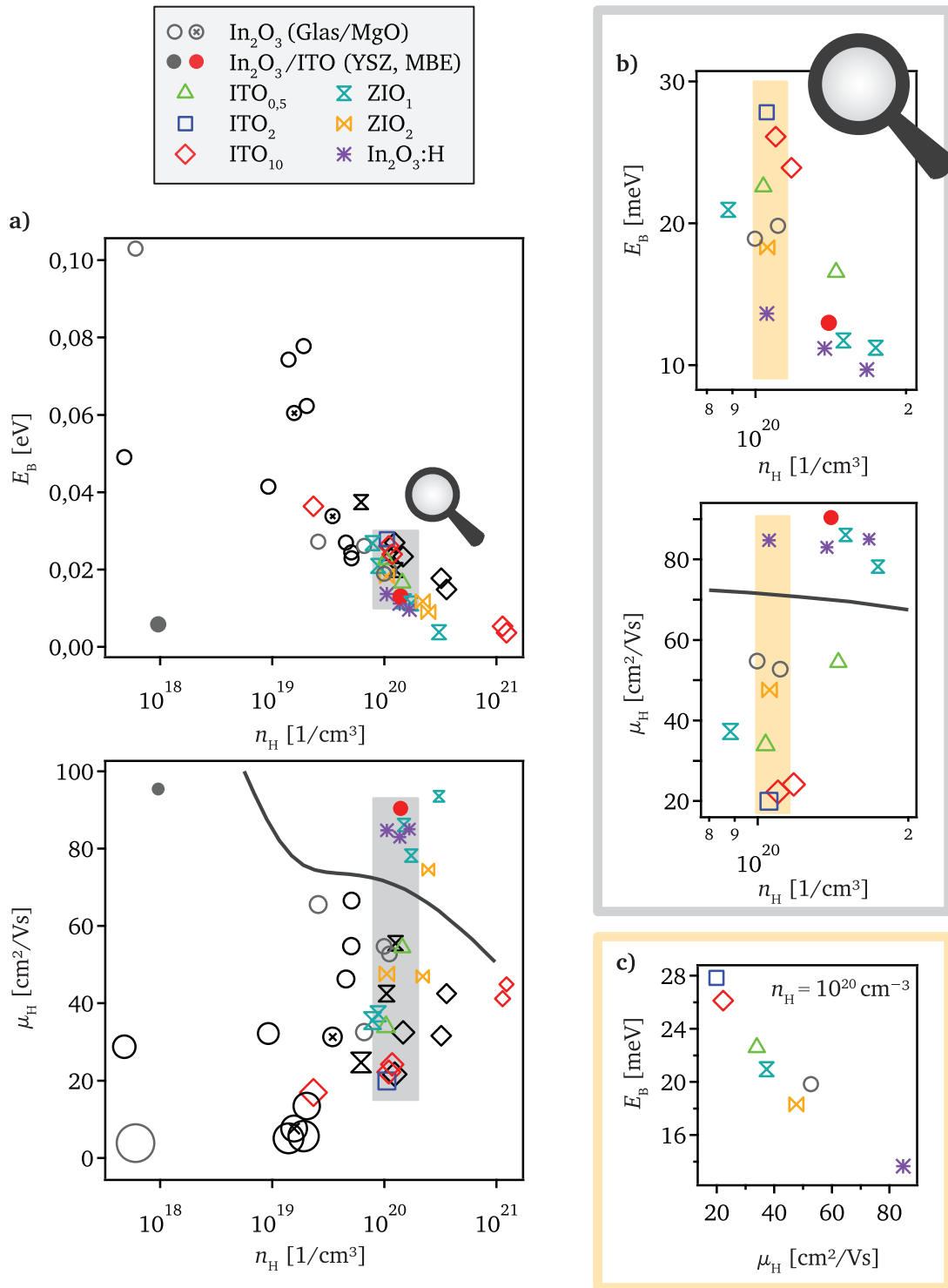


Abbildung 10.5: a) Oben: Experimentell bestimmte Korngrenzbarrieren E_B für verschiedene Dotierungen und Ladungsträgerkonzentrationen n_H . Nachbehandelte Proben sind schwarz dargestellt, alle anderen farbig bzw. grau. Unten: Darstellung der zugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_H . Die Symbolgröße skaliert mit der Korngrenzbarrierenhöhe. Die durchgezogene Linie stellt die von Bierwagen modellierte Einkristallbeweglichkeit dar, siehe Abschnitt 4.3. b) Ausschnitt für den Bereich um $n_H = 10^{20}$ 1/cm³ für nicht nachbehandelte Proben. c) Auftragung von E_B über μ_H für Proben mit $n_H \approx 10^{20}$ 1/cm³.

ausüben, ein Vergleich von Proben vergleichbarer Ladungsträgerkonzentration notwendig. Hierfür wurde der n_{H} -Bereich von $8 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ bis $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ vergrößert dargestellt (siehe Abbildung 10.5 b)). In diesem Ausschnitt ist bereits erkennbar, dass mit steigender Ladungsträgerbeweglichkeit die Korngrenzbarriere abnimmt. Um diese Korrelation bestätigen zu können, ist eine $E_{\text{B}}-\mu_{\text{H}}$ -Auftragung hilfreich. Wie sich später jedoch zeigen wird, ändert sich die Korngrenzbarriere stark auf einem sehr schmalen n_{H} -Bereich (siehe hierzu Abschnitte 10.2 und 10.4). Aus diesem Grund können für diese Auftragung nur Proben heran gezogen werden, die eine (fast) identische Ladungsträgerkonzentration aufweisen (n_{H} -Ausschnitt von $1,04 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ bis $1,06 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$), siehe Abbildung 10.5 c). Es ist klar erkennbar, dass die Barrierenhöhe E_{B} invers mit μ_{H} korreliert. Hinsichtlich der Dotierungen ist auffällig, dass die Korngrenzbarrieren mit steigender Sn-Dotierung tendenziell zunehmen. Die Dotierung mit Zr scheint in dem betrachteten Bereich gegenüber dem undotierten Material keine Einflüsse auf die Korngrenzbarriere zu haben, eine Dotierung mit H senkt die Barriere jedoch im Vergleich deutlich. Ein möglicher Grund für die Unterschiede könnte unter anderem in der Korngrenzfallendichte liegen; insbesondere für die H-Dotierung könnte durch eine Wasserstoffpassivierung [294] der Fallenzustände die Zahl der elektrisch aktiven Fallenzustände reduziert werden.

Auffällig ist außerdem die Tatsache, dass sich die Korngrenzbarrieren der auf MgO abgeschiedenen In_2O_3 -Schichten nicht von denen der auf Glas abgeschiedenen Schichten unterscheidet. Dies untermauert die in Abschnitt 9.1.2 postulierte These, dass Textur und Spannungszustand in kathodenzerstäubten Schichten keine merklichen Auswirkungen auf den Ladungstransport haben. Die Korngrenzen weisen, trotz unterschiedlicher Kornorientierung und Kristallinität, vermutlich durch den Magnetron-Kathodenzerstäubungsprozess bedingt eine ähnliche elektronische Struktur auf. Eine vergleichbare Beobachtung wurde von Bikowski und Ellmer bei der Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften sowie des Schichtwachstums von polykristallinen, epitaktischen und homoepitaktischen gewachsenen, dotierten ZnO-Schichten gemacht [306]. Bei den ebenfalls mittels RF-Magnetron Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Schichten zeigte sich kein Einfluss des Substrats sowie der Kristallinität auf die elektrischen Eigenschaften.

Korngrenzbarrieren in der Literatur

Die bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zu Korngrenzbarrieren in In_2O_3 sind eher spärlich, obwohl die Thematik aufgrund der vielseitigen Verwendung polykristalliner Dünnschichten mit Fokus auf elektrische Funktionalität von Interesse sein sollte.

Kikuchi *et al.* haben an einigen ITO-Dünnschichtproben eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur ($\frac{d\mu}{dT} > 0$) gemessen [276]. Die Korngrenzbarrieren E_{B} werden von den Autoren über ein nicht genauer genanntes Korngrenzmodell zu $5 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$ bis $9 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$ bestimmt ($\mu_{\text{H}} \approx 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei n_{H} zwischen $3 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ und $1 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$). Da die Barrierenhöhen sehr gering sind, kommen Kikuchi *et al.* zu dem Ergebnis, die Korngrenzstreuung sei vernachlässigbar.

Ellmer und Mientus führten temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit an kathodenzerstäubten polykristallinen ITO-Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationen zwischen $6 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$ und $5 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ durch [31]. Nur die Probe mit der geringsten Ladungsträgerkonzentration zeigt $\frac{d\mu}{dT} > 0$. Um die Korngrenzbarriere zu bestimmen, wählen Ellmer und Mientus eine Erweiterung des Seto-Modells mit Variation in der Barrierenhöhe und erhalten damit $E_B = 3 \text{ meV}$ bei $\mu_H = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Gupta *et al.* berechneten die Korngrenzbarriere über das Setomodell aus temperaturabhängigen Messungen des spezifischen Widerstands [233]. Da die Proben Ladungsträgerkonzentrationen von ca. 10^{20} 1/cm^3 aufweisen, sind diese näherungsweise temperaturunabhängig und die Vorgehensweise legitim. Für ihre reaktiv verdampften In_2O_3 -Schichten ergab sich nach dem Seto-Modell eine Korngrenzbarriere von 26 meV für eine unbehandelte Probe und ein Anstieg auf 43 meV nach einem Ausheizschritt an Luft; die Ladungsträgerkonzentration sank hierbei nur leicht. Die Raumtemperaturbeweglichkeit μ_H nahm dabei von $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab.

Radha Krishna *et al.* verwendeten ebenfalls das Seto-Modell zur Bestimmung der Korngrenzbarriere von reaktiv kathodenzerstäubten In_2O_3 -Schichten und erhielten mit steigender Abscheide-temperatur und Ladungsträgerkonzentration eine von 41 meV auf 25 meV abnehmende Korngrenzbarriere ($n_H \approx 10^{20} \text{ 1/cm}^3$) [175]. Begründet wird die Abnahme der Potentialbarriere mit einer Zunahme der Korngröße.

Die von Ellmer und Mientus sowie von Kikuchi *et al.* ermittelten Korngrenzbarrieren sind wesentlich kleiner als die hier erhaltenen Werte, obwohl die von den genannten Autoren bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit nur noch ca. $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Die von Gupta *et al.* und Radha Krishna *et al.* gemessenen Korngrenzbarrieren hingegen sind in der Größenordnung der in dieser Arbeit bestimmten Korngrenzbarrieren bei sehr kleinen Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Die Besonderheit der in dieser Arbeit verwendeten Vorgehensweise ist die Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit des Einkristalls in die Berechnung der Korngrenzbarriere. Erstmals wird für den Fitprozess der Korngrenzbarriere die temperaturabhängige und ladungsträgerkonzentrationsabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls $\mu_0(T, n)$ verwendet (siehe Gleichung 10.1). Sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit der polykristallinen Schicht mit der Temperatur schwächer als dies durch die Berechnungen von Bierwagen für den Einkristall vorhergesehen ist, so haben Korngrenzbarrieren einen Einfluss auf den Ladungstransport. Erstmals wird somit auch bei $\frac{d\mu}{dT} < 0$ eine Korngrenzbarriere bestimmt. Bisher wurde Korngrenzstreuung in der Literatur nur dann diskutiert, wenn eine Temperaturaktivierung, also $\frac{d\mu}{dT} > 0$, vorlag [31, 148, 233, 305]. Im klassischen Seto-Modell wird die Temperaturabhängigkeit von μ_0 mit $T^{-\beta}$ und $\beta = 1/2$ angegeben. Die berechneten Werte von Bierwagen zeigen allerdings, dass der Temperaturkoeffizient mit sinkender Ladungsträgerkonzentration ansteigt und Werte um $0,5 \leq \beta \leq 2,4$ annehmen kann (siehe Abbildung 10.1). Hieraus resultiert bei Verwendung des Seto-Modells eine Unterschätzung der Korngrenzbarriere, weswegen die von Ellmer und Mientus sowie Kikuchi *et al.* bestimmten Korngrenzbarrieren vermutlich zu klein sind [31, 276]. Zudem wird oft der Zusammenhang zwischen einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit nicht hergestellt [148, 175, 294]. Zum Beispiel verwundert

es Kikuchi *et al.*, dass Proben, die vor und nach einem Ausheizprozess die gleiche Ladungsträgerkonzentration zeigen, auch eine gleiche Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen und auch in der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit keine Änderung auftritt. Die Autoren hatten eine Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch den Ausheizschritt erwartet, trotz unveränderlicher n_H [148].

Im Vergleich zur Literatur wird somit in dieser Arbeit eine umfassende Betrachtung der Streumechanismen gewählt, bei der die innerhalb der Körner vorherrschenden Streumechanismen (ionierte Störstellenstreuung und Phononenstreuung) in Kombination mit der Korngrenzstreuung berücksichtigt werden. Des Weiteren wurde eine systematische experimentelle Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Korngrenzbarrierenhöhe und Dotierung durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass die Barrierenhöhen durch die Dotierung beeinflusst werden und sich entsprechend unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten einstellen. Was hierfür die Ursache ist, konnte anhand der gemessenen Daten bisher nicht geklärt werden. Eine von der Dotierung abhängige Korngrenzfallenzustandsdichte steht an dieser Stelle zur Diskussion. Diese kann zum Beispiel durch Segregation von Dotierelementen oder Passivierung von Fallenzuständen beeinflusst werden. Um genauere Einblicke zu bekommen, wie zum Beispiel die Korngrenzfallenzustandsdichte Einfluss auf die Korngrenzbarriere in entarteten Halbleitern nimmt, wird im folgenden Abschnitt ein Modell hierzu entwickelt.

10.2 Simulation der Korngrenzbarriere mit MATLAB

Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, werden für die in der Literatur vorgestellten Korngrenzmodelle zwei Näherungen gemacht, die für entartete Halbleiter nicht geeignet sind. Zum einen verwenden die Autoren die *Depletion Approximation*, zum anderen wird die Boltzmann-Näherung angewandt, um die Ladungsträgerkonzentration zu berechnen. Da es sich bei In_2O_3 um einen entarteten Halbleiter handelt, wäre ein Modell wünschenswert, das ohne diese Näherungen auskommt. Analytisch lassen sich der Bandverlauf und die Ladungsträgerdichte für entartete Halbleiter nicht bestimmen, da diese beiden Näherungen nicht greifen. Um die Korngrenzbarriere aus dem Energieverlauf zu bestimmen, muss deswegen auf ein Computerprogramm zurückgegriffen werden, welches Differentialgleichungen, hier die Poisson-Gleichung, numerisch lösen kann. Hierfür kommt das Programm MATLAB (MATrix LABoratory des Unternehmens „The MathWorks“) zum Einsatz. In den folgenden Abschnitten wird dieses für entartete Halbleiter gültige Modell vorgestellt. Anhand eines Beispiels wird der simulierte Energieverlauf erläutert und die Ladungsdichteverteilung erklärt. Abschließend wird der Einfluss der Modellparameter auf die Barrierenhöhe aufgezeigt und der Unterschied zu in der Literatur bestehenden Modellen diskutiert. Für einen Vergleich mit experimentellen Hall-Daten ist es des Weiteren notwendig, die Korngrenzbarrieren direkt mit der Hall-Ladungsträgerkonzentration n_H korrelieren zu können.

10.2.1 Modell und Parameter

Bei der gegebenen Fragestellung der Simulation des Energieverlaufs in einem Korn handelt es sich vereinfacht um einen eindimensionalen, symmetrischen Sachverhalt: Die Körner besitzen jeweils an beiden Seiten eine Korngrenze. Deswegen ist es ausreichend, den Energieverlauf für ein halbes Korn zu simulieren. Da die Poisson-Gleichung eine Differentialgleichung 2. Ordnung ist, sind zwei Randbedingungen notwendig, um sie zu lösen. Für die numerische Lösung der Differentialgleichung wird der „solver bvp4c“ von MATLAB verwendet, da dieser einen geeigneten Lösungsalgorithmus für Differentialgleichungen unter Vorgabe von Randwertproblemen beinhaltet. Als Ausgangsprogrammcode diente der von Wachau geschriebene Code zur Berechnung von Oberflächenladungen bei gegebenem Potentialverlauf [19].

Die in der vorliegenden Fragestellung relevanten Randbedingungen sind Ladungsneutralität für das Gesamtsystem (10.4) und eine Flachbandsituation in der Kornmitte (10.5). Ersteres bedeutet, dass die Ladungsdichten von Raumladungszone Q_{RLZ} und Korngrenze Q_{KG} betragsgleich sind.

$$Q_{RLZ} = -Q_{KG} \quad (10.4)$$

$$\mathcal{E}(\text{Kornmitte}) = 0 \quad (10.5)$$

In Abbildung 10.6 ist eine Skizze des Energiebandschemas für ein halbes Korn einschließlich der relevanten Größen und Modellparameter dargestellt. Die Modellparameter und die zugehörigen Variationsbereiche sind zur besseren Übersicht tabellarisch in 10.1 festgehalten. Für den Halbleiter sind die Bandlücke E_G und die Donatorkonzentration N_D sowie die energetische Lage der Donatorniveaus vorgegeben. Letztere wird deutlich über dem Leitungsbandminimum angesetzt, um sicherzustellen, dass alle Donatoren in ionisierter Form vorliegen und die N_D^+ -Konzentration somit konstant ist über die Kornbreite. Dies ist auch in der Darstellung der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit des Ortes im unteren Teil von Abbildung 10.6 ersichtlich. Die angenommenen Donatorkonzentrationen N_D variieren zwischen 10^{15} 1/cm^3 und 10^{21} 1/cm^3 . Somit ist die Ladungsträgerkonzentration, welche aus der Ionisierung von Donatoren resultiert, wesentlich größer als die intrinsische Ladungsträgerkonzentration und es gilt näherungsweise $n \approx N_D^+$ für die nicht verarmte Kornmitte.

Für die Korngrenzfallenverteilung wurde zunächst eine konstante Verteilung N_{KG} angenommen. Die Fallenzustände sind hierbei homogen über den Energiebereich verteilt, die zugehörige Einheit ist $[1/\text{cm}^2\text{eV}]$. Des Weiteren wird beispielhaft auf in der Bandlücke normalverteilte Fallenzustände eingegangen. Hierfür werden die integrale Anzahl der Fallenzustände $I_{KG,\text{norm}} [1/\text{cm}^2]$ sowie die Breite der Verteilung $\sigma_{\text{st}} [\text{eV}]$ angegeben. Die Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} ist ebenfalls ein variabler Modellparameter. Die Angabe der energetischen Lage des E_{CNL} bezieht sich immer auf die Lage des Leitungsbandminimums an der Korngrenze in der

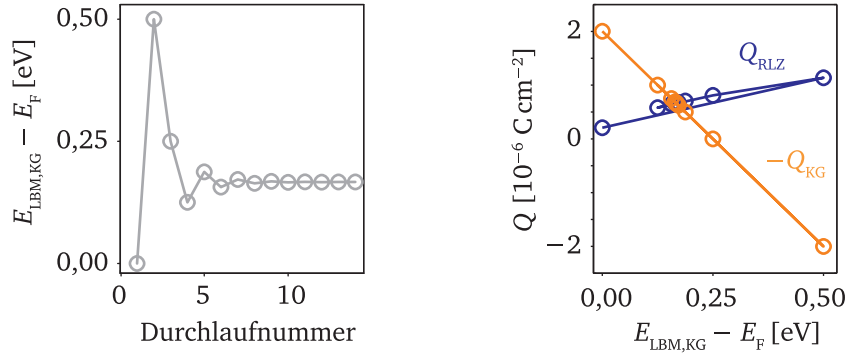


Abbildung 10.7: Darstellung des Intervallhalbierungsverfahrens am Beispiel des Standardparametersets mit $N_D = 10^{19} \text{ 1/cm}^3$. Links ist der Abstand von Fermienergie zu Leitungsbandminimum an der Korngrenze ($E_{\text{LBM,KG}} - E_F$) über die Durchlaufnummer (Iterationen) gezeigt, rechts sind die dazugehörigen Ladungsdichten an Korngrenze Q_{KG} und Raumladungszone Q_{RLZ} aufgeführt.

$$Q_{\text{KG}} = - \int_{E_{\text{CNL}}}^{E_F} N_{\text{KG}} dE \approx -(E_F - E_{\text{CNL}}) \cdot N_{\text{KG}} \quad (10.6)$$

Für eine vorgegebene Donatorkonzentration N_D , Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} , Korngröße L und Fallenzustandsdichte N_{KG} wird nun mittels eines Iterationsprozesses das Banddiagramm für das Ladungsgleichgewicht ermittelt. Hierbei kommt ein Intervallhalbierungsverfahren zum Einsatz: Im ersten Durchgang wird ein Startwert für den Abstand zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum ($E_{\text{LBM,KG}} - E_F$) an der Korngrenze vorgegeben, und die zugehörigen Ladungsdichten in der Raumladungszone Q_{RLZ} und der Korngrenze Q_{KG} werden berechnet. Im zweiten Durchlauf werden Betrag und Vorzeichen der berechneten Ladungsdichten des ersten Durchgangs miteinander verglichen und ein neuer Startwert, der aus dem Vergleich hervorgehend entweder 0,5 eV größer oder kleiner ist, gewählt. Ab dem dritten Durchlauf wird das Intervall halbiert. Beispielhaft ist dies in Abbildung 10.7 gezeigt. Die Iterationen werden fortgeführt, bis die Ladungen an der Korngrenze und in der Raumladungszone zu 99,9 % übereinstimmen, was in der Regel nach 15 bis 25 Schritten der Fall ist. Für die Berechnung von Q_{RLZ} wird für die Integration über die Kornbreite die Trapezformel verwendet. Die Anzahl der verwendeten Punkte im Netz betrug dabei mindestens 1000. Die Rechnungen wurden aus Symmetriegründen für ein halbes Korn mit Dicke $L/2$ und halber Korngrenzfallenzustandsdichte $N_{\text{KG}}/2$ durchgeführt.

10.2.2 Energieverlauf

Vorangehend wurde in Abschnitt 10.1.3 gezeigt, dass Korngrenzen einen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit haben und dass dieser abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist. Aus diesem Grund interessiert insbesondere, wie sich der Energieverlauf für unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen darstellt und welche Korngrenzbarriere daraus resultiert. In der Simulation wird deshalb die Donatorkonzentration N_D , welche bei den hier vorliegenden

Tabelle 10.1: Übersicht über die Standardwerte und Variationsbreite der Parameter für die Simulation der Korngrenzbarriere mit MATLAB für die Donatorkonzentration N_D , die Korngröße L , die Position des Ladungsneutralitätsniveaus relativ zum Leitungsbandminimum an der Korngrenze $E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}}$, die konstante Korngrenzfallendichte N_{KG} , die integrale Anzahl der normalverteilten Korngrenzfallenzustände $I_{\text{KG, norm}}$ und die Standardabweichung der Normalverteilung σ_{st} . Zudem sind die verwendeten Größen für die effektive Masse m_e^* , die Bandlücke E_G , das Donatorniveau E_D , die Temperatur T und die statische Dielektrizitätszahl ϵ_s gelistet.

Parameter	Standardwert	variabel	Variationsbreite
N_D [cm^{-3}]	–	✓	$1,0 \cdot 10^{15} - 2,5 \cdot 10^{21}$
L [nm]	50	✓	10 – 200
$E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}}$ [eV]	0,25	✓	0 – 0,75
N_{KG} [$\text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$]	10^{14}	✓	$10^{11} - 10^{15}$
$I_{\text{KG, norm}}$ [cm^{-2}]	10^{14}	–	
σ_{st} [eV]	–	✓	0,1 – 1
m_e^* [m_e]	0,3 [29]	–	
E_G [eV]	2,7 [45]	–	
E_D [eV über LBM]	3	–	
T [K]	300	–	
ϵ_s []	9 [9]	–	

hohen Dotierungen näherungsweise der Ladungsträgerkonzentration n entspricht, für den in dieser Arbeit relevanten Bereich von $1,0 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ bis $2,5 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ in Zehnteldekaden verändert. Dabei werden alle anderen Modellparameter konstant gehalten. In Tabelle 10.1 ist ein auch im Folgenden stets zum Einsatz kommendes Standardparameterset gelistet, anhand welchem der Einfluss von N_D auf den Energieverlauf erläutert wird. Zur Veranschaulichung werden die in Abbildung 10.8 gesondert gekennzeichneten Energiedifferenzen eingeführt: $E_{\text{LBM,Mitte}} - E_F$, der energetische Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum in der Kornmitte ($x = 0 \text{ nm}$); $E_{\text{LBM,KG}} - E_F$, der energetische Abstand zwischen Leitungsbandminimum an der Korngrenze ($x = 25 \text{ nm}$) und Fermi-niveau sowie die sich aus der Differenz der beiden ergebende Bandverbiegung E_{BB} . Welchen Einfluss die Donatorkonzentration auf die Energiedifferenzen ausübt, ist im rechten Teil der Abbildung 10.8 dargestellt.

Für die hier definierten Standardparameter nimmt die Bandverbiegung kontinuierlich mit steigenden Werten von N_D zu, die anderen beiden genannten Energien nehmen ab. Insgesamt können drei Bereiche unterschieden werden, in denen die Energien qualitativ vergleichbar sind. Diese sind rechts in Abbildung 10.8 eingezeichnet. In Abbildung 10.9 wird illustriert, wie sich die Banddiagramme und zugehörigen Ladungsdichteverteilungen in den einzelnen Bereichen sowie an den Bereichsgrenzen darstellen. In Bereich I für niedrige N_D liegt das Fermi-niveau überall unterhalb des Leitungsbandminimums. Dies ist im 1. Teilbild in Abbildung 10.9 gezeigt für eine Donatorkonzentrationen von $1,6 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$ (1. Fall im Bereich I). Hier ist der Ladungsübertrag vom Korninneren in die Fallenzustände vergleichsweise gering, jedoch verarmt das Korn merklich aufgrund der niedrigen Ladungsträgerdichte bis in die Kornmitte hinein. In Bereich I ist die Bandverbiegung im Vergleich zu den anderen Bereichen deswegen am geringsten. Der Übergang von Bereich I zu Bereich II wird dadurch markiert, dass sich das Fermi-niveau kornmittig

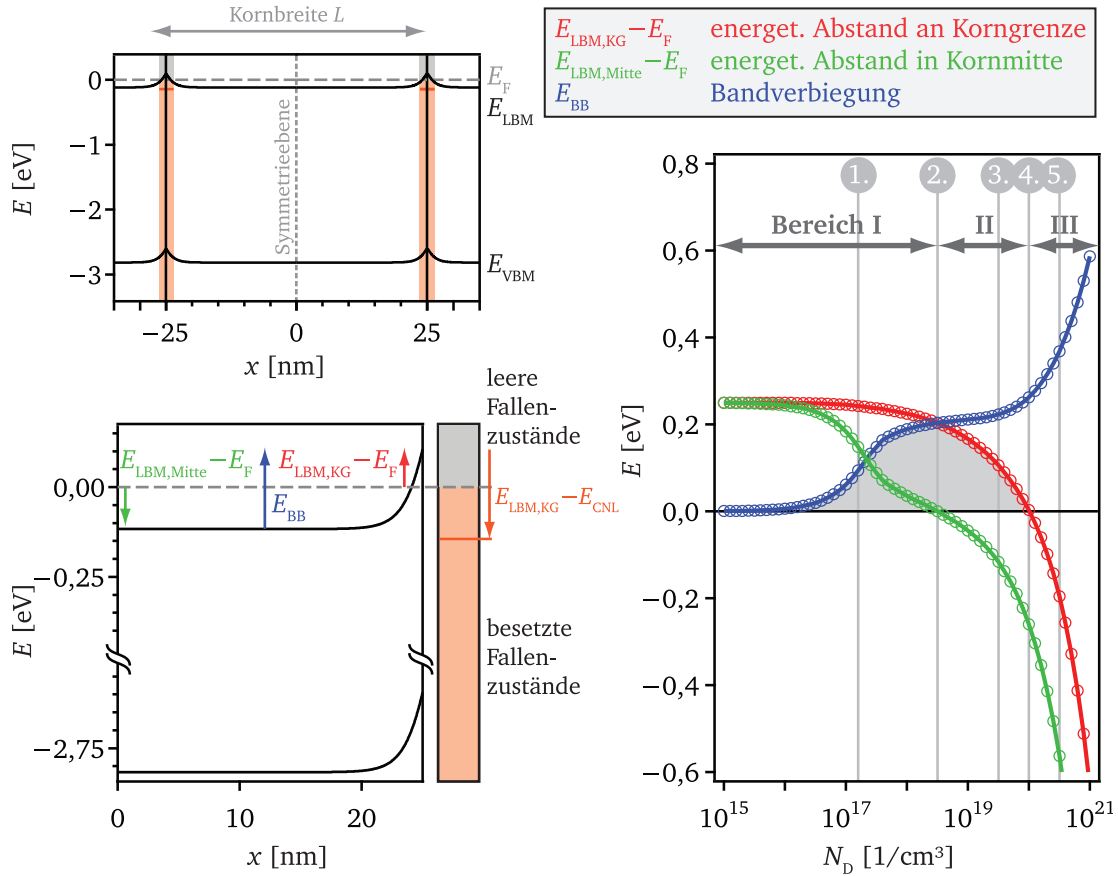


Abbildung 10.8: Oben links: Skizze des Banddiagramms eines ganzen Korns mit angrenzenden Nachbarkornbereichen. Unten links: Definition der für die Simulation relevanten Energiedifferenzen im Banddiagramm (hier am Beispiel für $N_D = 3 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$). Rechts: Energien in Abhängigkeit der Donatorkonzentration N_D . Die hier verwendeten Parameter entsprechen den in Tabelle 10.1 beschriebenen Standardparametern unter Verwendung einer kontinuierlichen Fallenzustandsverteilung. Die grau markierte Fläche beschreibt die resultierende Korngrenzbarriere (für die Definition siehe Seite 182).

in das Leitungsband schiebt. Die Grenze ist im 2. Teilbild dargestellt. In Bereich II ist die Ladungsträgerverarmung bereits auf den Kornrand begrenzt, die Energiebänder sind kornmittig näherungsweise flach². Das 3. Teilbild in Abbildung 10.9 zeigt Banddiagramm und Ladungsdichteverteilung für ein Beispiel aus Bereich II. Die Grenze zwischen Bereich II und Bereich III wird dadurch gekennzeichnet, dass sich hier das Fermi-niveau auch an der Korngrenze über das Leitungsbandminimum schiebt. Dies ist im 4. Teilbild dargestellt. Das 5. Teilbild zeigt ein Energiebanddiagramm für sehr hohe Donatorkonzentrationen aus Bereich III; hier liegt das Fermi-niveau überall im Korn deutlich oberhalb des Leitungsbandminimums.

Die an der Korngrenze vorliegende Ladungsträgerdichte beträgt bis zu $4,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Fall 5), dies entspricht $0,45 \text{ nm}^{-2}$. Bei einer Grundfläche der In_2O_3 -Elementarzelle von $1,02 \text{ nm}^2$ trägt

² Tatsächlich verarmt das Korn unabhängig von der Donatorkonzentration immer bis in die Kornmitte. Jedoch ist die Verarmung für hohe N_D verschwindend gering und nicht sichtbar in der hier gewählten linearen Darstellungsweise der Ladungsdichteverteilung. Es sollte jedoch in Erinnerung behalten werden, dass die Raumladungszone eigentlich die komplette Breite des Korns einnimmt. Lediglich exakt in der Kornmitte ($L = 0 \text{ nm}$) sind die Energiebänder demnach flach.

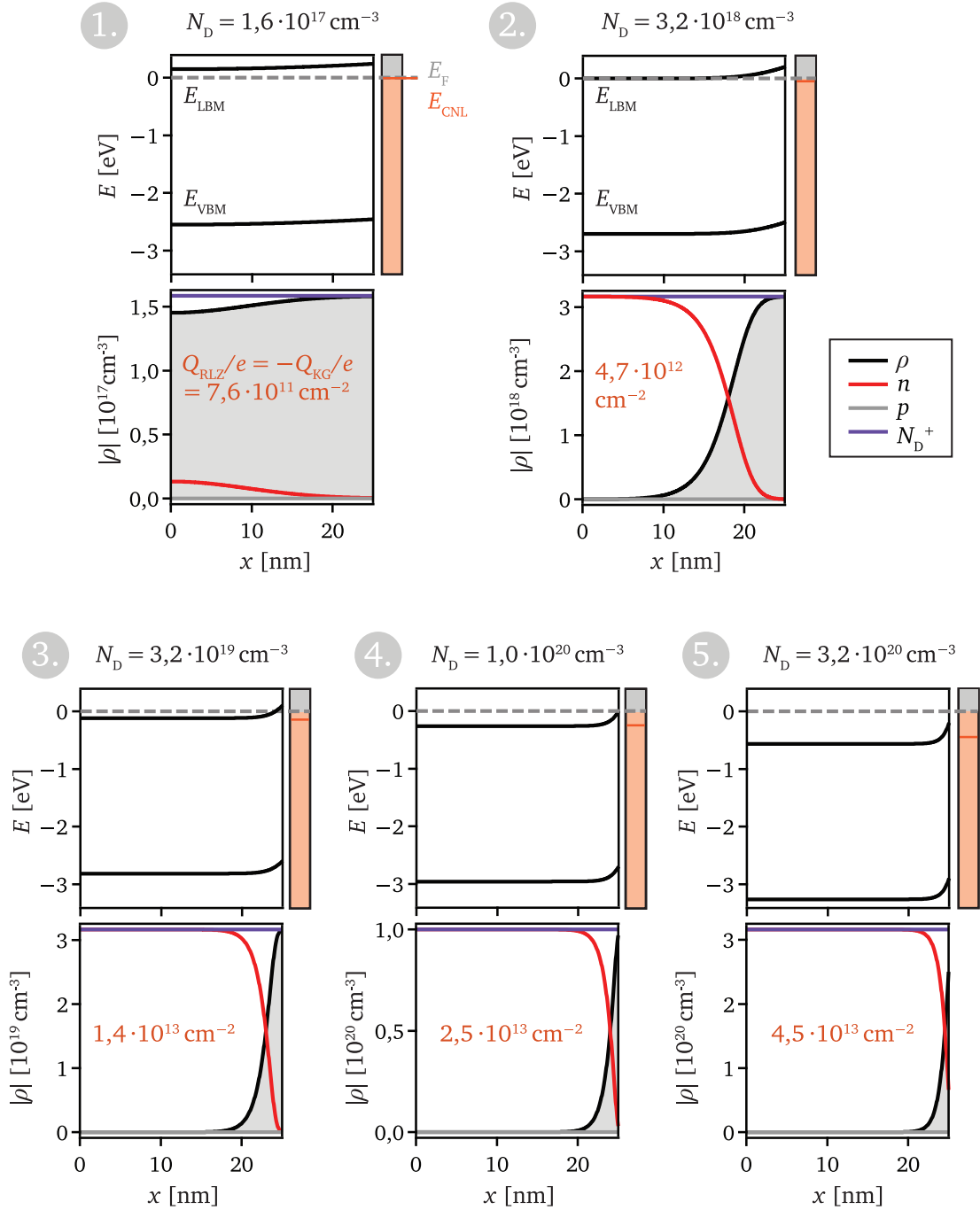


Abbildung 10.9: Banddiagramme und Ladungsdichteverteilungen im Korn für fünf unterschiedliche Donatorkonzentrationen, vergleiche auch Abbildung 10.8, unter Verwendung der Standardparameter.

folglich jede Zellenrundfläche durchschnittlich etwa eine halbe Elementarladung, was realistisch erscheint.

Definition der Korngrenzbarriere für das vorliegende Modell

Um die Vorstellung des Korngrenzstreuungsmodells abzuschließen, fehlt noch die Definition der Korngrenzbarriere. In den Arbeiten von Seto [165], Baccarani *et al.* [166], Ellmer und Mientus [31], Kajikawa [162] und anderen [28, 159] wird die energetische Barriere an den Korngrenzen immer der Bandverbiegung gleichgesetzt. Dies widerspricht der klassischen Theorie der thermischen Emission [35], in der die Barriere ausgehend vom Fermi-niveau bemessen wird. Die Annahme der Bandverbiegung als Barriere wird von den Autoren mit der Notwendigkeit begründet, dass Elektronen sich bereits im Leitungsband befinden müssen, um generell am Transport teilzunehmen und dann die Barriere zu überwinden (eine Diskussion zu dieser Thematik wird in Abschnitt 10.2.4 geführt). Für entartete Halbleiter scheint diese Betrachtungsweise jedoch nicht legitim. Liegt das Fermi-niveau im Leitungsband, verringert sich die Barriere, da die Energie der Elektronen am Fermi-niveau größer ist als am Leitungsbandminimum. In dieser Arbeit werden deswegen erstmalig Teildefinitionen für die Korngrenzbarriere eingeführt, je nachdem ob Entartung vorliegt oder nicht:

- Bereich I** Ist das Korn in der Mitte nicht entartet, was vereinfacht mit einer Fermi-niveaulage unterhalb des Leitungsbandes gleichzusetzen ist, wird die Bandverbiegung als Korngrenzbarriere definiert (wie im Seto-Modell). Dies entspricht Bereich I in Abbildung 10.8.
- Bereich II** Ist das Korn in der Mitte entartet, das heißt das Fermi-niveau befindet sich im Leitungsband, so wird die Korngrenzbarriere als energetischer Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum an der Korngrenze definiert. Dies entspricht Bereich II in Abbildung 10.8.
- Bereich III** Das Fermi-niveau liegt überall im Leitungsband. In der hier vereinfachten Betrachtungsweise wird davon ausgegangen, dass die am Transport maßgeblich beteiligten Elektronen sich am Fermi-niveau befinden [34] und die Barriere deswegen nicht wahrnehmen. Für hohe Donatorkonzentrationen ist deswegen keine Barriere mehr vorhanden.

Zur Verdeutlichung ist die jeweils geltende Barriere in Abbildung 10.8 über den kompletten Bereich grau eingefärbt. Somit stellt immer die jeweils kleinere von den beiden Energien die energetische Barriere für die Ladungsträger dar. Für niedrigere Donatorkonzentrationen strebt die Barriere gegen null, da das Korn komplett stark verarmt ist und die Bandverbiegung deswegen klein wird. Für mittlere Donatorkonzentrationen ergibt sich ein Maximum. Für hohe Donatorkonzentrationen ist keine Barriere mehr vorhanden.

10.2.3 Einfluss der Modellparameter auf die Korngrenzbarriere

In diesem Abschnitt sollen die Einflüsse der Modellparameter Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} , Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} und der Korngröße L auf die Korngrenzbarriere E_B beleuchtet werden. Des Weiteren wird auf Unterschiede zwischen einer konstanten Verteilung und einer Normalverteilung der Fallenzustände eingegangen. Ziel ist es ein Gespür für die Parameter zu bekommen, um im weiteren Verlauf die experimentellen Daten mit Hilfe des Korngrenzmodells beschreiben zu können. Im Folgenden sind alle Parametervariationen ausgehend von der Referenz mit Standardparametern gezeigt, welche in Rot und fett in den Abbildungen 10.10, 10.11, 10.12 und 10.13 hervorgehoben ist.

Eine für die weitere Diskussion wichtige Größe ist die mittlere Ladungsträgerkonzentration \bar{n} . Anhand der Ladungsträgerdichteverteilungen in Abbildung 10.9 wird ersichtlich, dass die Ladungsträgerkonzentration n über den Ort veränderlich ist. Insbesondere bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen ist das Korn stark verarmt. Die Konzentration der am Ladungstransport teilhabenden Elektronen entspricht folglich nicht der in der Simulation vorgegebenen Donatorkonzentration N_D . Die mittels Hall-Effekt gemessene Ladungsträgerkonzentration n_H entspricht im theoretischen Bild der über das Korn integral gemittelten Ladungsträgerkonzentration \bar{n} [165, 178, 307]:

$$\bar{n} = \frac{2}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} n(x) dx \quad (10.7)$$

Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG}

Eine Variation der Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} modifiziert sowohl die Barrierenhöhe als auch die obere Grenze der Donatorkonzentration N_D , bei welcher keine Korngrenzstreuung mehr auftritt (siehe oben links in Abbildung 10.10). Hierbei kann eine Barrierenhöhe von 0,25 eV durch *Pinning* des Ferminiveaus an der Position des Ladungsneutralitätsniveaus ($E_{LBM,KG} - E_{CNL} = 0,25$ eV) auch für noch höhere N_{KG} nicht überschritten werden. Mit der Erhöhung von N_{KG} um eine Größenordnung verschiebt sich die Einsatzkante der Korngrenzstreuung (das heißt der N_D -Wert, bei dem die Barriere 0 wird) auch um etwa eine Größenordnung zu höheren N_D .

Ein Vergleich der mittleren Ladungsträgerkonzentration \bar{n} mit der vorgegebenen Donatorkonzentration N_D zeigt einen deutlichen Abfall gegenüber der Steigung „1“ (gestrichelte Linie in Abbildung 10.10 unten links) für $N_D < 10^{19} \text{ 1/cm}^3$. Je größer die Fallenzustandsdichte ist, desto mehr verarmt das Korn an Ladungsträgern. Dies wird auch aus der Auftragung der Ladungsdichte an der Korngrenze Q_{KG} ersichtlich: Je höher die Korngrenzfallenzustandsdichte ist, desto höher ist der Ladungsübertrag vom Korn in die Fallenzustände. Da das Ferminiveau im Korn durch die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus an der Korngrenze *gepinnt* ist, strebt \bar{n} bei allen N_{KG} für niedrige N_D einem Gleichgewichtswert entgegen (hier von ca. $3 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$). Dieser ist durch

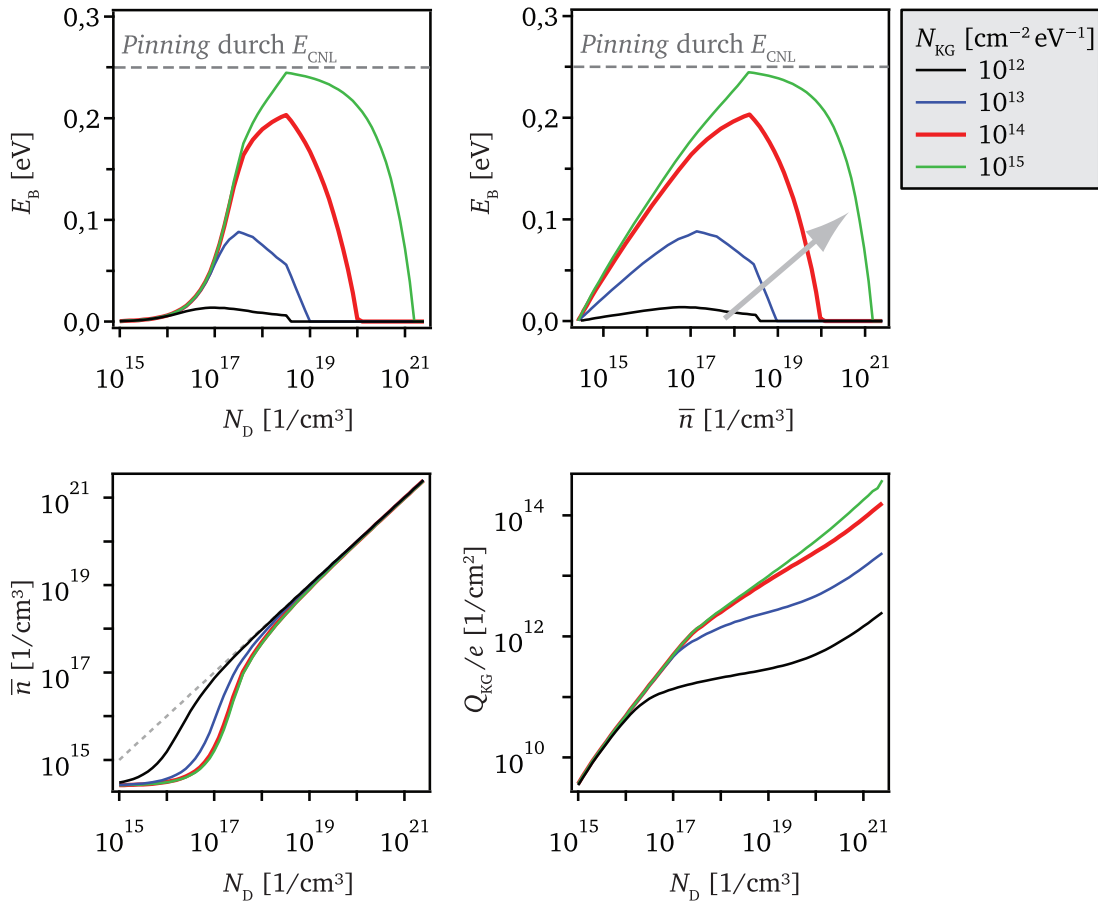


Abbildung 10.10: Einfluss der Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} auf die Korngrenzbarriere E_B , die mittlere Ladungsträgerkonzentration \bar{n} und die Ladungsträgerdichte in den Korngrenzfallenzuständen Q_{KG} . Die konstanten Modellparameter sind die Position des Ladungsneutralitätsniveaus mit $E_{LBM,KG} - E_{CNL} = 0,25$ eV und die Korngröße $L = 50$ nm bei einer konstanten Fallenzustandsverteilung.

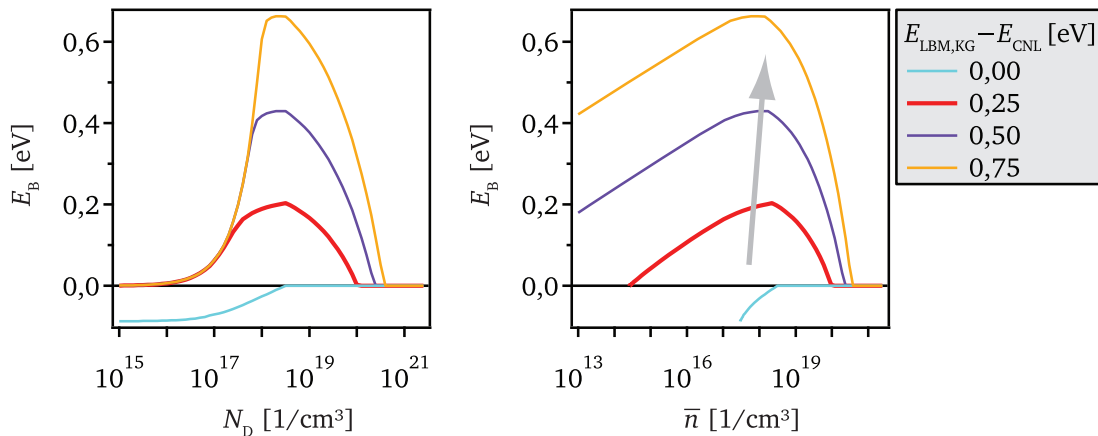


Abbildung 10.11: Einfluss der Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} auf die Korngrenzbarriere E_B . Die konstanten Modellparameter sind die Korngrenzfallenzustandsdichte mit $N_{KG} = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ und die Korngröße $L = 50$ nm bei einer konstanten Fallenzustandsverteilung.

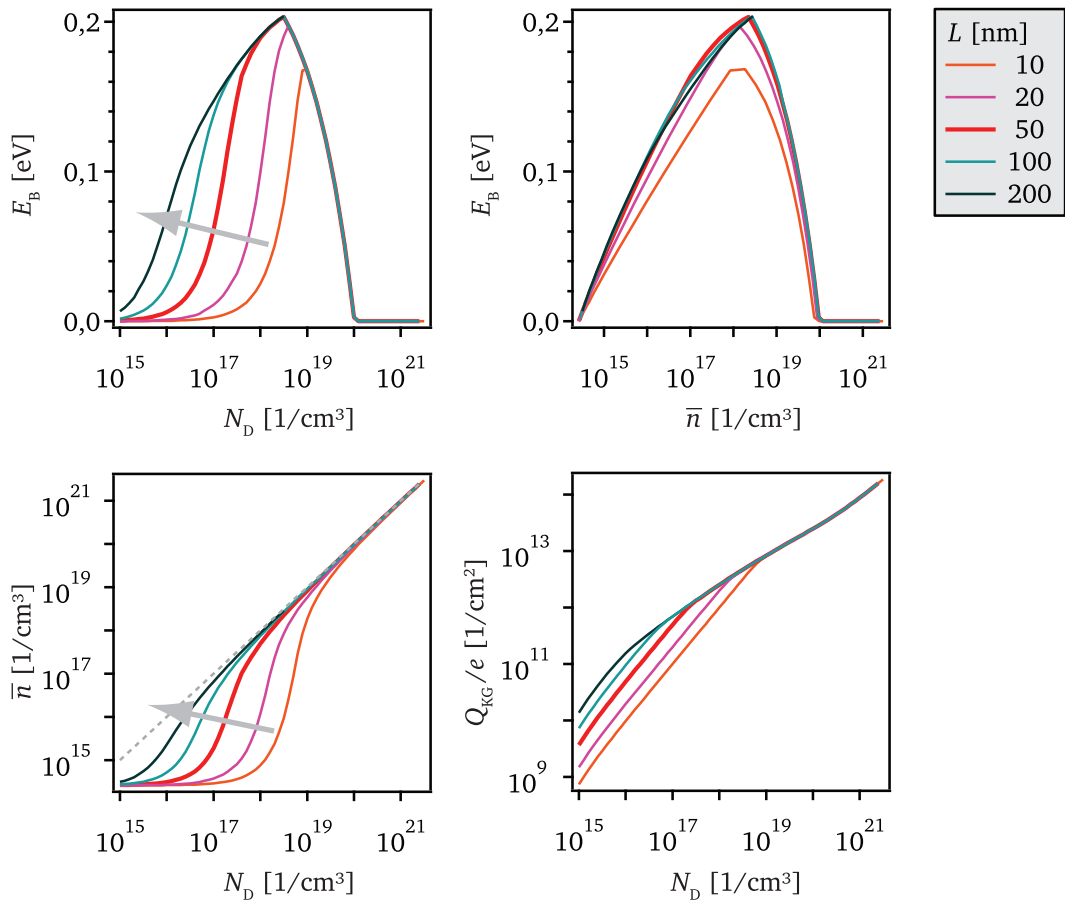


Abbildung 10.12: Einfluss der Korngröße L auf die Korngrenzbarriere E_B , die mittlere Ladungsträgerkonzentration \bar{n} und die Ladungsträgerdichte an der Korngrenze Q_{KG} . Die konstanten Modellparameter sind die Position des Ladungsneutralitätsniveaus mit $E_{LBM,KG} - E_{CNL} = 0,25$ eV und die Korngrenzfallenzustandsdichte mit $N_{KG} = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ bei einer konstanten Fallenzustandsverteilung.

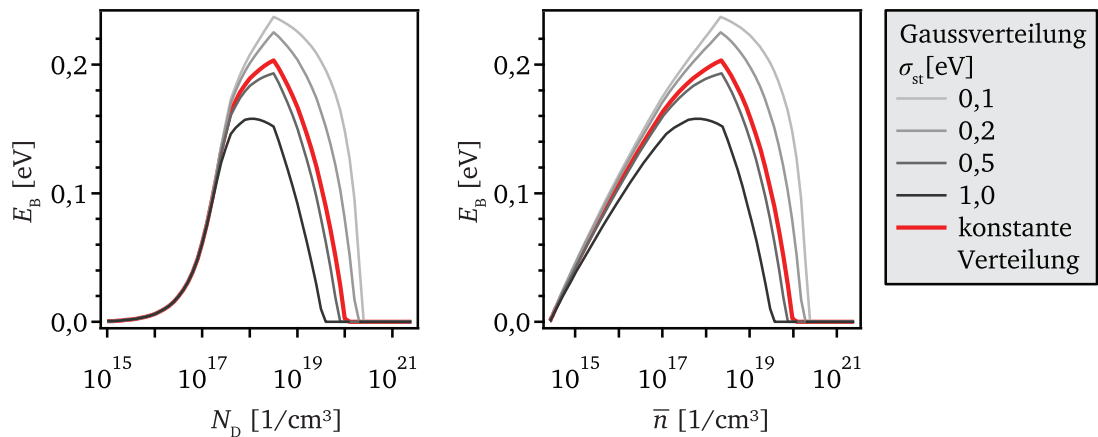


Abbildung 10.13: Vergleich der Korngrenzbarriere E_B bei Normalverteilung der Fallenzustandsdichte mit unterschiedlichen Standardabweichungen σ_{st} gegenüber einer E_B bei konstanter Verteilung (rot, Standardparameter). Die konstanten Modellparameter sind die integrale Anzahl aller Fallenzustände mit $I_{KG,norm} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, die Korngröße $L = 50 \text{ nm}$ und die Position des Ladungsneutralitätsniveaus mit $E_{LBM,KG} - E_{CNL} = 0,25$ eV.

$E_F = E_{\text{CNL}}$ gekennzeichnet. Für den späteren Vergleich mit den experimentellen Messungen ist die Auftragung von E_B gegen \bar{n} oben rechts in Abbildung 10.10 relevant. Aus dieser geht deutlich hervor, dass insbesondere für niedrige Ladungsträgerkonzentrationen ein Unterschied gegenüber der Auftragung von E_B gegen N_D vorliegt.

Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL}

In Abbildung 10.11 ist illustriert, wie sich eine Verschiebung der Position des Ladungsneutralitätsniveaus auf die Barrierenhöhe auswirkt. Für die Angabe wird $E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}}$ verwendet. Es wurden für $E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}}$ Werte zwischen 0 eV und 0,75 eV gewählt (bei 0 eV liegt das Ladungsneutralitätsniveau direkt am Leitungsbandminimum, bei 0,75 eV liegt es um diesen Betrag unterhalb des Leitungsbandminimums in der Bandlücke). Die Barrierenhöhe nimmt sehr deutlich mit tieferliegendem E_{CNL} zu. Auch auf den N_D -Wert, bei dem E_B gleich 0 wird, wirkt sich E_{CNL} aus, allerdings nicht so merklich, wie dies durch eine Veränderung der Korngrenzfallendichte der Fall ist. Stimmt die Position von E_{CNL} mit der Lage des Leitungsbandminimums überein ($E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}} = 0$ eV), so bildet sich keine Korngrenzbarriere für Elektronen aus. Vielmehr werden für $N_D < 3 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ sogar Ladungsträger von den Fallenzuständen in das Korn übertragen, so dass sich eine negative Bandverbiegung ergibt. Dies entspräche einer Barriere für Löcher.

Korngröße L

Im Gegensatz zu den beiden vorher diskutierten Parametern ist für die Korngröße aus dieser Arbeit bereits experimentell bekannt, dass diese für reale Systeme keinen konstanten Wert aufweisen. Die Korngröße scheint an die Prozessbedingungen gekoppelt zu sein (siehe Abbildungen 9.9 und 9.15). Die Simulationen zeigen, dass eine Änderung der Korngröße die Barrierenhöhe E_B im Bereich I verändert und zudem den Übergang zwischen Bereich I und II verschiebt (siehe Abbildung 10.12, der Übergang entspricht dem Maximum). Je mehr Korngrenzen im Material sind bzw. je höher die Gesamtanzahl an Fallenzuständen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Donatorzustände ist, desto stärker verarmt das Korn an Ladungsträgern. Dadurch nimmt die Korngröße Einfluss auf die Bandverbiegung (Bereich I), welche geringer wird mit abnehmender Korngröße. Die Barriere E_B sollte folglich mit kleiner werdender Korngröße abnehmen. Für alle Korngrößen konvergiert die Bandverbiegung für niedrige N_D gegen null. Ursache hierfür ist wieder das Ferminiveau-Pinning an der Position des E_{CNL} . Auch die mittlere Ladungsträgerkonzentration \bar{n} ist für niedrige N_D durch Ferminiveau-Pinning limitiert (siehe unten links in Abbildung 10.12). Außerdem nimmt \bar{n} mit schrumpfender Korngröße durch die stärkere Verarmung ab.

Interessanterweise zeigt eine Auftragung von E_B gegen \bar{n} für die gewählten Parametersätze keine drastische Änderung der Barriere mit der Korngröße. Dies widerspricht der in der Literatur vielfach beschriebenen Beobachtung, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit bei kleiner werdenden Körnern abnimmt [175, 272, 278, 308–310].

Verteilung der Korngrenzfallenzustände

In den bisherigen Beispielen wurde stets eine konstante Verteilung der Korngrenzfallenzustände angenommen. Nun soll überprüft werden, ob E_B durch Verwendung normalverteilter Korngrenzfallenzustände eine andere Abhängigkeit von N_D bzw. \bar{n} zeigt.

Die normalverteilte Fallenzustandsdichte $N_{KG,norm}(E)$ wird über die integrale Anzahl aller Fallenzustände $I_{KG,norm}$ und die Standardabweichung σ_{st} angegeben. Die Position des Ladungsneutralitätsniveaus entspricht dem Erwartungswert der Normalverteilung:

$$N_{KG,norm}(E) = \frac{I_{KG,norm}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{st}^2} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_{CNL})^2}{2\sigma_{st}^2}\right) \quad (10.8)$$

Im Beispiel in Abbildung 10.13 entspricht $N_{KG,norm} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und σ_{st} ist variabel. Es ist ersichtlich, dass sich durch Einsatz der Normalverteilung der Verlauf der Korngrenzbarriere E_B mit N_D kaum gegenüber der konstanten Fallenzustandsdichteverteilung ändert. E_B steigt mit kleiner werdender Standardabweichung an, was durch einen Anstieg der Zustandsdichte am Erwartungswert E_{CNL} der Verteilung zu erklären ist. Die Beobachtung korrespondiert somit zu Abbildung 10.10, einer Änderung von N_{KG} . Im weiteren Verlauf der Arbeit findet die Normalverteilung der Fallenzustände daher keine Anwendung.

10.2.4 Vergleich zu Modellen in der Literatur

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der hier durchgeführten Simulationen zur Bestimmung der Korngrenzbarriere von in der Literatur vorgestellten Modellen ist die Gültigkeit auch für entartete Halbleiter. Dies ist möglich, da weder die Boltzmann-Näherung noch die *Depletion Approximation* für die Berechnung des Energieverlaufs verwendet werden. Seto legte seinem Modell beide Näherungen zu Grunde [165], die meisten anderen Autoren verwenden mindestens die *Depletion Approximation* (u. a. [162, 163, 176]). Dies hängt unter anderem mit dem verwendeten Lösungsansatz für die Poisson-Gleichung zusammen. Wird ein analytisches Verfahren gewählt, ist die Verwendung der Näherungen notwendig [165, 166], für numerische Verfahren hingegen nicht.

Ein weiteres zentrales Unterscheidungsmerkmal findet sich in der Definition, welches Potential die Barriere darstellt. Viele Autoren setzen die energetische Barriere – unabhängig von der Donorkonzentration – immer mit der Bandverbiegung gleich [31, 165, 166, 176, 179], was aber für entartete Halbleiter nicht passend ist. Für die Definition der Korngrenzbarriere wurden erstmals die zwei Fälle unterschieden, ob der Halbleiter in der Kornmitte nicht entartet bzw. entartet ist. Liegt ein nicht entarteter Halbleiter vor, gilt auch hier die Bandverbiegung als Barriere (Bereich I in Abbildung 10.8), wie üblicherweise in der Literatur verwendet. Im Fall der Entartung verringert sich die Barriere um den Energiebetrag zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-niveau in der Kornmitte (Bereich II). Ein ähnlicher Ansatz, bei dem das Fermi-niveau von der Barriere

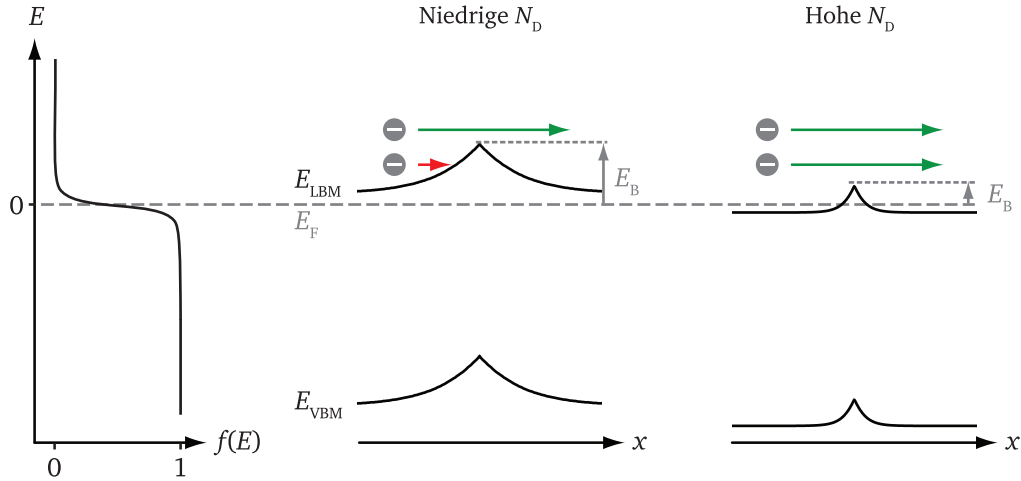


Abbildung 10.14: Schematische Darstellung zur alternativen Definition der Barriere E_B analog der klassischen Beschreibung der thermischen Emission. Die energetische Verteilung der Elektronen ist über die Fermifunktion $f(E)$ gegeben. Sowohl für niedrige als auch für hohe Donatorkonzentrationen N_D wird die Barriere E_F relativ zum Fermi-niveau bemessen.

für entartete Halbleiter subtrahiert wird, wurde lediglich von Rey *et al.* verwendet [311]. Jedoch stellen die Autoren kein Modell vor und nennen keine Details zur Barriere im nicht entarteten Fall.

Durch die hier getroffene Definition ergibt sich jedoch ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Korngrenzbarriere für hohe Donatorkonzentrationen: Im Gegensatz zu den in der Literatur vorgestellten Modellen fällt die Korngrenzbarriere abrupt auf null ab. Bei Seto [165] und Bikowski [176], der die Barriendefinitionen aus dem Seto-Modell übernommen hat, nimmt die Barriere für hohe Donatorkonzentrationen N_D mit $1/N_D$ ab (siehe Abbildung 4.6), bei Bacarani sogar wesentlich schwächer [166]. Zu beachten hierbei ist, dass bei einer exponentiellen thermischen Anregung der Form $\propto \exp(-E_B/k_B T)$ wie in Gleichungen 10.1 und 4.13 bei Raumtemperatur bereits eine Barriere E_B von 10 meV die Ladungsträgerbeweglichkeit auf ca. 70 % senkt, bei 100 meV verbleiben lediglich etwa 2 %. Vor diesem Hintergrund ist selbst eine kleine Barriere für hohe Donatorkonzentrationen kritisch zu hinterfragen, da damit nicht erklärt werden kann, warum die Ladungsträgerbeweglichkeit von hochdotierten polykristallinen Schichten die von Einkristallen erreicht (vergleiche Abbildungen 4.3 und 9.1).

An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Wahl der Bandverbiegung als Barriere bei niedrigen Donatorkonzentrationen in Frage gestellt werden kann. Nach der klassischen Definition der thermischen Emission über eine Energiebarriere wird die Barrierenhöhe vom Fermi-niveau aus gemessen [35]. Die Annahme der Bandverbiegung als Barriere wird von den Autoren mit der Notwendigkeit begründet, dass Elektronen sich bereits im Leitungsband befinden müssen, um generell am Transport teilzunehmen und dann die Barriere zu überwinden. Dagegen spricht jedoch, dass jedes Elektronen „nur einmal“ thermische Energie aufnimmt und sich damit auf einer für es spezifischen Energieposition befindet. Je nach Lage des Fermi-niveaus und der aufgenommenen Energie liegt diese energetische Position des Elektrons oberhalb derer des Leitungsbandminimums an der Korngrenze und das Elektron kann die Korngrenze überwinden, oder sie liegt unterhalb und dem

Elektron ist eine Überquerung der Barriere nicht möglich. Dies ist in Abbildung 10.14 dargestellt für niedrige bzw. hohe Donatorkonzentrationen. Das Ferminiveau dient auch hier als Referenz (Nullpunkt der Energieachse). Dieser Argumentation folgend sollte die Barriere über die Energiedifferenz von Leitungsbandminimum an der Korngrenze und Ferminiveau definiert werden ($E_B = E_{\text{LBM,KG}} - E_F$). Da jedoch in der Literatur mit Ausnahme von Prins *et al.* [173] keiner die Barrierenhöhe auf diese Art definiert, wird an dieser Stelle ebenfalls davon abgesehen, obwohl diese Betrachtungsweise konsequenter erscheint im Hinblick auf die Grundlagen der Physik.

Des Weiteren unterscheiden sich die Modelle in der Angabe der Korngrenzfallenzustandsverteilung. Häufig wird in der Literatur eine monovalente³ [163, 165, 166, 178] bzw. eine kontinuierliche Verteilung [163, 166] angenommen, wie auch in dieser Arbeit. Weis und Baccarani vergleichen die beiden genannten Verteilungen: Große Unterschiede treten nicht auf, in Baccaranis Modell nimmt die Korngrenzbarriere zu hohen Donatorkonzentrationen unter Verwendung der monovalenten Verteilung stärker ab. Weis kommt zu dem Ergebnis, dass die Barriere unter Verwendung der monovalenten Verteilung ein deutlicheres Plateau für mittlere Donatorkonzentrationen aufweist. In dieser Arbeit kann die monovalente Fallenzustandsdichte näherungsweise durch Verwendung einer Normalverteilung mit einer kleinen Standardabweichung nachempfunden werden. Das Ergebnis für den Verlauf der Barriere ist auch hier ähnlich der kontinuierlichen Verteilung. Fazit ist demnach, dass die Zustandsverteilung keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Die energetische Lage der Fallenzustände wird von allen Autoren angegeben. Lediglich bei Seto [165] sowie Bikowski [176] fließt die Lage nicht in die Berechnung der Barriere ein, das heißt die Fallenzustände sind tief in der Bandlücke positioniert. Die Erweiterungen von Baccarani *et al.* [166] und Garcia-Cuenca *et al.* [178] verwenden für die Berechnung sowohl für die monovalente als auch für die kontinuierliche Verteilung das Ladungsneutralitätsniveau. Weis berechnet eine Zunahme der Barrierenhöhe mit Annäherung des E_{CNL} an das Valenzband [163]. Dieses Vorgehen stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein (siehe Abbildung 10.11).

Eine Besonderheit im hier erstellten Modell ist die Angabe der Barriere als Funktion der mittleren Ladungsträgerkonzentration \bar{n} . Dies ist insbesondere wichtig für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, da die gemessene Hall-Ladungsträgerkonzentration n_H der über das Korn gemittelten Ladungsträgerkonzentration entspricht (siehe Gleichung 10.7). Hierbei wird für die Berechnung von \bar{n} die Fermifunktion 2.4 verwendet. Dass die Dotierkonzentration nicht mit der gemessenen Hall-Ladungsträgerkonzentration übereinstimmt, konnte bereits Seto anschaulich darstellen, als er die gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen n_H den theoretischen Werten der Donatorkonzentration N_D gegenüberstellte [165]. Letztere waren durch die gezielte Dotierung bekannt. Der sich bei Seto ergebende Verlauf von n_H über N_D ist dabei vergleichbar mit dem in dieser Arbeit simulierten Verlauf von \bar{n} über N_D (siehe Abbildungen 10.10 und 10.12): Für $N_D < 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ sinkt \bar{n} deutlich stärker (Abweichung von der Geraden mit einer Steigung von eins). Viele Autoren differenzieren nicht zwischen N_D und \bar{n} . Baccarani *et al.* [166], Garcia-Cuenca *et al.* [178] und Weis [163] beziehen die berechneten Korngrenzbarrieren nur auf die Donatorkonzentration, wobei Garcia-Cuenca zumindest angibt, wie \bar{n} berechnet werden kann.

³ Alle Fallenzustände befinden sich auf derselben Energieposition.

Letztendlich wird in dieser Arbeit erstmalig E_B als Funktion von \bar{n} (Gleichung 10.7) angegeben und im folgenden Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten herangezogen.

In diesem Modell werden die zwei Streueffekte von Korngrenzen klar getrennt. Wie bereits in den Grundlagen zur Korngrenzstreuung in Abschnitt 4.5 beschrieben, wird bei der Korngrenzstreuung zwischen der Streuung durch strukturelle Unordnung an der Korngrenze und der Streuung an Potentialbarrieren unterschieden. Für ersteres entspricht die mittlere freie Weglänge der Dimension des Korndurchmessers. Da die mittlere freie Weglänge des In_2O_3 -Einkristalls jedoch wesentlich kleiner ist als der Korndurchmesser, wird dieser Streubeitrag gemäß der Matthiessen'schen Regel in dem hier vorgestellten Modell vernachlässigt. Für die Streuung sind in Indiumoxid deswegen die Potentialbarrieren an den Korngrenzen ausschlaggebend. Ob hierfür „Streuung“ die ideale Bezeichnung ist oder ob „Ladungstransport über eine Potentialbarriere“ nicht eine treffendere Bezeichnung darstellt, ist zu diskutieren. Letztendlich ist eine Korngrenze mit einer *back-to-back* Schottky-Barriere vergleichbar [312]. Aus diesem Grund scheint die Definition der durch Korngrenzbarrieren resultierenden Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{KG} im polykristallinen Indiumoxid in Gleichung 10.1 unter Verwendung der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls für $\mu_0(T)$ als gerechtfertigt. Diese Korngrenzbeweglichkeit μ_{KG} entspricht in dem hier vorgestellten Modell des Ladungstransportes über eine Korngrenzbarriere deswegen der gemessenen Hall-Beweglichkeit μ_H ($\mu_H = \mu_{KG}$, vergleiche auch Gleichung 10.1).

10.3 Vergleich von Experiment und Simulation

Der Beweggrund, die Simulationen durchzuführen, ist, ein besseres Verständnis der Korngrenzstreuung zu erlangen und insbesondere Ursachen für die sich unterscheidenden Ladungsträgerbeweglichkeiten von undotiertem und verschieden dotiertem In_2O_3 zu finden. Im Folgenden werden deswegen die gemessenen Barrieren mit den simulierten verglichen. Experimentell wurden die Korngrenzbarrieren aus temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messungen bei niedrigen Temperaturen und anschließendem Fitten mittels Gleichung 10.3 bestimmt (siehe Abschnitt 10.1). Ein erster Vergleich zeigt, dass die gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen der Proben über einen großen Messbereich von 10^{18} 1/cm^3 bis 10^{21} 1/cm^3 variieren und dabei nur eine vergleichsweise geringe Veränderlichkeit der Barriere E_B (bis max. 100 meV) aufweisen. Die Betrachtung der simulierten Barrieren E_B eines über den gesamten Bereich festen Parametersatzes zeigt jedoch einen wesentlich stärkeren Abfall von E_B mit steigendem \bar{n} . Der Vergleich ist in Abbildung 10.15 beispielhaft für Simulationen mit dem Standardparametersatz (rot) und unterschiedlichen Korngrenzfallenzustandsdichten dargestellt. Die Simulation des „schwachen“ Abfalls der gemessenen Korngrenzbarrieren wurde versucht über eine breit angelegte Variation der Simulationsparameter zu erreichen (nicht gezeigt). Dies blieb jedoch erfolglos. Insofern ist anzunehmen, dass die zugrunde liegenden Parameter von Probe zu Probe unterschiedlich sind, es folglich keinen „Einheitsparametersatz“ für alle Proben gibt. Dies gilt vermutlich auch für Proben der gleichen Dotierung, die mit unterschiedlichen Depositionsparametern abgeschieden wurden. Die im Modell variablen Parameter sind die Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} , die Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} sowie die Korngröße L . Für die Korngröße konnte bereits gezeigt werden,

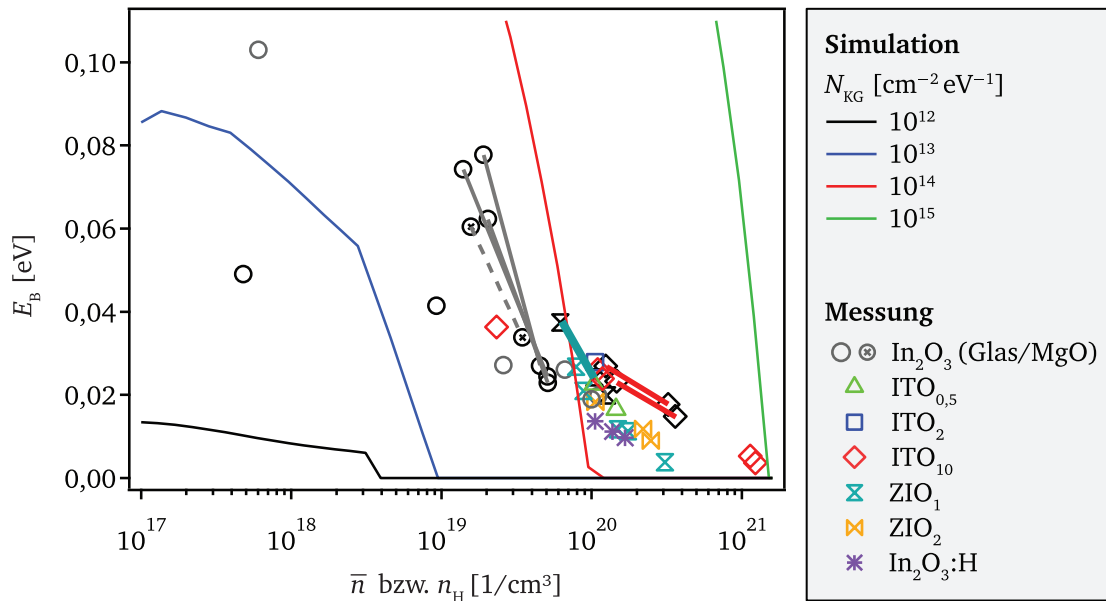


Abbildung 10.15: Vergleich der Simulation für Korngrenzbarrierenhöhen bei unterschiedlicher Korngrenzfallendichte (identisch zu Abbildung 10.10) mit den experimentell gemessenen Korngrenzbarrieren (siehe Abbildung 10.5, Material- und Targetbezeichnung in Tabelle 5.1). Farblich dargestellt sind gemessene Barrieren, die zu nicht nachbehandelten Schichten gehören. Alle schwarzen Symbole gehören zu Schichten, die bereits mehrere Tage in einem der Relaxationsmessplätze equilibriert wurden. Verbundene Messpunkte gehören zur selben Probe gemessen vor und nach einer Langzeittemperaturbehandlung (Relaxationsmessung).

dass sie keinen maßgeblichen Einfluss auf E_B hat (siehe oben rechts in Abbildung 10.12 – E_B versus \bar{n} zeigt kaum Variation mit der Korngröße). Somit kommen nur noch N_{KG} und E_{CNL} als Ursache in Frage.

In Abbildung 10.15 wurden Messpunkte, die an derselben Probe zunächst nach Ausheizen bei 600 °C und $p_{O_2} = 10^{-1}$ Pa und anschließend nach Ausheizen bei 600 °C und $p_{O_2} = 10^{-1}$ Pa entstanden, mit einer Linie verbunden⁴. Es liegen Daten zu In_2O_3 auf Glas (grau, durchgezogen) bzw. Magnesiumoxid (grau, gestrichelt), ZIO_1 (türkis) und ITO_{10} (rot) vor. Ein Vergleich von Messdaten an identischen Proben erscheint sinnvoll, da hier Veränderungen, die durch den Depositionsprozess eingetragen werden können, ausgeschlossen sind. Zudem sind die Proben lange bei den angegebenen Bedingungen equilibriert worden. Die Änderung von E_B für alle In_2O_3 -Proben erfolgt auffälligerweise fast parallel zu den simulierten Daten. Eine Simulation ist an dieser Stelle für In_2O_3 folglich denkbar, ist allerdings aufgrund der wenigen Datenpunkte nicht sinnvoll. Für ITO_{10} hingegen ist die Änderung der Barrierenhöhe viel geringer als durch die Simulation erwartet. Dies legt nahe, dass sich die Eigenschaften der Korngrenzen durch den Ausheizprozess verändert haben. Eine Steigerung der Korngrenzfallenzustandsdichte würde beispielsweise eine Barrierenerhöhung hervorrufen. Die Segregation von Sn an den Korngrenzen mit zunehmend reduzierenden Bedingungen ist eine mögliche Erklärung für einen Anstieg von N_{KG} [47].

⁴ Diese Daten stammen von Proben, die vor und nach einer p_{O_2} -abhängigen Relaxationsmessung hinsichtlich der Barriere charakterisiert wurden, siehe Kapitel 8.

Ein Angleichen der gemessenen Datenpunkte durch die simulierten ist mit den hier vorliegenden Messpunkten nicht sinnvoll, da sowohl durch eine Parametervariation von N_{KG} als auch von E_{CNL} eine Verschiebung der Einsatzkante der Korngrenzstreuung erreicht wird. Um eindeutige Parametersätze zu bestimmen, müssten neben der Einsatzkante Höhe und Lage des Maximums der Barriere bekannt sein. Dies geht aus dem Messdatensatz bisher noch nicht hervor, da das Maximum vermutlich bei niedrigeren Ladungsträgerkonzentrationen liegt und somit bisher nicht erreicht wurde. Die ideale und aus vielen Schritten bestehende Messung um die Barriere aus Simulationsparametern zu bestimmen, sollte daher wie folgt aussehen:

- Es wird ein sehr breiter Ladungsträgerkonzentrationsbereich abgedeckt, insbesondere bis hin zu sehr niedrigen n .
- Die Messungen werden an einer Probe durchgeführt, damit zumindest durch die Deposition bedingt keine Änderungen der Parameter N_{KG} und E_{CNL} gegeben sind. Die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen werden dabei durch Ausheizen in unterschiedlichen Atmosphären erreicht – hierdurch kann eine Änderung von N_{KG} und E_{CNL} selbstverständlich nicht ausgeschlossen werden.
- Als Probenmaterial wird undotiertes In_2O_3 verwendet, um eine Segregation von Dotierstoffen auszuschließen.

In Kapitel 7 wurden temperaturabhängige Relaxationsmessungen an reduzierten und oxidierten In_2O_3 -Schichten gezeigt. Hierbei wird die bereits unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedene Probe durch die Temperaturbehandlung bei 200 °C und 300 °C in 10 % Sauerstoff noch stärker oxidiert. Dadurch nimmt die Leitfähigkeit stark ab auf Werte unter 0,01 S/cm (siehe Abbildung 7.1). Eine solche Messung erneut durchzuführen und dabei zwischendurch zu unterbrechen, um die Korngrenzbarriere zu analysieren, scheint ein ideales Experiment, um die Anforderungen an die „ideale Messung“ zu erfüllen. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt 10.4 vorgestellt.

10.4 Bestimmung von N_{KG} und E_{CNL} für undotiertes In_2O_3

Das beschriebene Experiment wurde an einer undotierten In_2O_3 -Probe durchgeführt. Die einzelnen Ausheizschritte sind in Tabelle 10.2 mit der verwendeten Atmosphäre, Temperatur und Dauer der Behandlung aufgeführt. Nach jedem Ausheizschritt wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und die Korngrenzbarriere mittels einer Messung in 10 K-Schritten von Raumtemperatur bis 80 °C bestimmt. Im Anschluss wurde die Probe wieder in den vorherigen Zustand (Temperatur und Atmosphäre vor dem Abkühlen) versetzt, um daraufhin entweder die Messbedingungen zu ändern (zwei Teilschritte) oder die Probe erneut bei gleichen Bedingungen über eine längere Dauer zu equilibrieren (ein Schritt). Insofern ein Messschritt aus zwei Teilschritten bestand, ist dies mit „a“ und „b“ in der Tabelle angegeben. Die Ergebnisse für die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_{H} und Korngrenzbarrieren E_{B} sind unter Angabe der Schrittnummer in Abbildung 10.16 dargestellt.

Zunächst wurde versucht, die Probe so stark wie möglich zu oxidieren. Dies entspricht den Schritten 1–13, welche in Abbildung 10.16 dem blauen Ast A → B zugeordnet werden können. Bei 200 °C und 10 % O₂ sind noch keine deutlichen Veränderungen in der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten, bei 300 °C nimmt die Ladungsträgerkonzentration jedoch deutlich ab. Um den Effekt noch zu verstärken, wurde schließlich eine reine Sauerstoffatmosphäre eingestellt, womit die Ladungsträgerkonzentration insgesamt auf bis etwa $3 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ verringert werden konnte. Bei diesen auffällig niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen gelang jedoch die Messung der Korngrenzbarriere nicht mehr, da der Geometriefaktor empfindlich schwankte. Durch höhere Temperaturen konnte die Probe im Anschluss wieder schrittweise reduziert werden (Schritte 14–24, grüner Ast B → C). Die auf dem „reduzierenden Rückweg“ (grüner Ast) gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten und Korngrenzbarrieren sind ähnlich zu den Daten des „oxidierenden Hinwegs“ (blauer Ast), sie sind jedoch etwas nach unten bzw. oben verschoben. Auffällig ist, dass die sich anschließende Temperaturbehandlung bei 500 °C und 600 °C einen leichten Einbruch der Beweglichkeit und eine Stagnation der Barriere mit sich führt; und dies trotz ansteigender Ladungsträgerkonzentration (Messschritte 24–33, orangefarbener Ast C → D). Daraufhin erfolgt wieder eine Oxidation der Probe, welche alleinig durch eine Reduktion der Ausheiztemperatur realisiert wird – hierbei nimmt n_H etwas ab und E_B deutlich zu (Schritte 34–38, erster Teil des magentafarbenen Astes D → E). Abschließend wird an der Probe eine Sauerstoffrelaxationsmessung durchgeführt, wie in Kapitel 8 vorgestellt (Schritte 39–44, zweiter Teil des magentafarbenen Astes D → F). Auch hier wird die Probe nach jedem Atmosphärenwechsel und einer Haltezeit von 12 h bei 600 °C abgekühlt. Mit abnehmendem Sauerstoffanteil nimmt wie erwartet die Ladungsträgerkonzentration zu, parallel steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Korngrenzbarriere E_B sinkt deutlich.

Ein Gesamtblick auf die aus dem Experiment berechneten Korngrenzbarrieren zeigt, dass das Maximum der Barriere nun erkennbar ist. Es liegt bei etwa 150 meV bei einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{16} 1/cm^3 bis 10^{17} 1/cm^3 . Auch die Einsatzkante der Korngrenzstreuung ist ablesbar und liegt bei ca. $2 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$; die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt bei diesen Werten zugleich stark auf über $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Insgesamt lässt sich aus dieser Auftragung bereits erahnen, dass sich die Korngrenze im Verlauf der 58-tägigen Messung irreversibel verändert. Dies ist insbesondere an der „Parallelverschiebung“ von Schritt 24 bis 33 (orangefarbener Ast C → D) erkennbar. Durch einen Vergleich von Simulation und Experiment soll dies analysiert werden sowie nach Möglichkeit Korngrenzfallendichte und Position des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt werden.

Hierfür werden die gemessenen mit den simulierten Barrieren in Abbildung 10.17 für verschiedene E_{CNL} (in a)) und N_{KG} (in b)) verglichen. Die gemessenen und simulierten Barrierenhöhen stimmen hinsichtlich der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus am ehesten für $E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}} = 0,25 \text{ eV}$ überein. Da das Maximum der Barriere bei 150 meV liegt, muss das Ladungsneutralitätsniveau mindestens 150 meV unterhalb des Leitungsbandminimums liegen, da die Barrierenhöhe diesen Wert nicht übersteigen kann. Bezüglich der Korngrenzfallendichte kann eine grobe Begrenzung auf den Bereich von $10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$ bis $10^{14} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$ gemacht werden. Durch systematische Variation der Modellparameter wird im nächsten Schritt versucht, die Anpassung über N_{KG} und E_{CNL} weiter zu verfeinern. In Abbildung 10.17 c) sind die am besten

Tabelle 10.2: Auflistung der Ausheizschritte der Messung der ladungsträgerkonzentrationsabhängigen Korngrenzbarriere von Indiumoxid. Die Atmosphärenanteile sind prozentual angegeben, insofern sie alleinig über die Massenflüsse der Gase geregelt wurden. Angaben in „ppm“ wurden über die Sauerstoffpumpe eingestellt. Die Temperatur T und die Dauer der Haltezeit sind gelistet.

	Nr.	Atmosphäre	T [°C]	Dauer		Nr.	Atmosphäre	T [°C]	Dauer
A	1	unbehandelt	-	-	C	24a	10 O ₂ /90 Ar	400	3 h
	2	10 O ₂ /90 Ar	200	30 min		24b	10 O ₂ /90 Ar	500	12 min
	3	10 O ₂ /90 Ar	200	110 min		25	10 O ₂ /90 Ar	500	30 min
	4	10 O ₂ /90 Ar	200	16 h		26	10 O ₂ /90 Ar	500	60 min
	5	10 O ₂ /90 Ar	200	49 h		27	10 O ₂ /90 Ar	500	2 h
	6a	10 O ₂ /90 Ar	200	90 min		28	10 O ₂ /90 Ar	500	6 h
	6b	10 O ₂ /90 Ar	300	32 min		29	10 O ₂ /90 Ar	500	20 h
	7	10 O ₂ /90 Ar	300	2 h		30a	10 O ₂ /90 Ar	500	10 h
	8	10 O ₂ /90 Ar	300	6 h		30b	10 O ₂ /90 Ar	600	5 min
	9	10 O ₂ /90 Ar	300	18 h		31	10 O ₂ /90 Ar	600	24 min
	10a	10 O ₂ /90 Ar	300	2 h		32	10 O ₂ /90 Ar	600	2 h
	10b	100 O ₂	300	14 h	D	33	10 O ₂ /90 Ar	600	62 h
B	11	100 O ₂	310	13 h		34a	10 O ₂ /90 Ar	600	3 h
	12	100 O ₂	320	15 h	E	34b	10 O ₂ /90 Ar	500	60 h
	13	100 O ₂	330	15 h		35a	10 O ₂ /90 Ar	500	3 h
	14a	10 O ₂ /90 Ar	300	6 h		35b	10 O ₂ /90 Ar	400	41 h
	14b	10 O ₂ /90 Ar	400	30 min		36a	10 O ₂ /90 Ar	400	3 h
	15	10 O ₂ /90 Ar	400	2 h		36b	10 O ₂ /90 Ar	300	12 h
	16	10 O ₂ /90 Ar	400	4 h		37a	10 O ₂ /90 Ar	300	3 h
	17	10 O ₂ /90 Ar	400	8 h		37b	10 O ₂ /90 Ar	200	11 h
	18	10 O ₂ /90 Ar	400	14 h		38	10 O ₂ /90 Ar	200	56 h
	19	10 O ₂ /90 Ar	400	48 h		39	10 ⁵ ppm O ₂	600	12 h
	20	10 O ₂ /90 Ar	400	48 h		40	10 ⁴ ppm O ₂	600	12 h
	21	10 O ₂ /90 Ar	400	119 h		41	10 ³ ppm O ₂	600	12 h
	22a	10 O ₂ /90 Ar	400	18 h		42	10 ² ppm O ₂	600	12 h
	22b	10 O ₂ /90 Ar	300	41 h		43	10 ¹ ppm O ₂	600	12 h
	23a	10 O ₂ /90 Ar	300	3 h	F	44	10 ⁰ ppm O ₂	600	12 h
	23b	10 O ₂ /90 Ar	200	35 h					

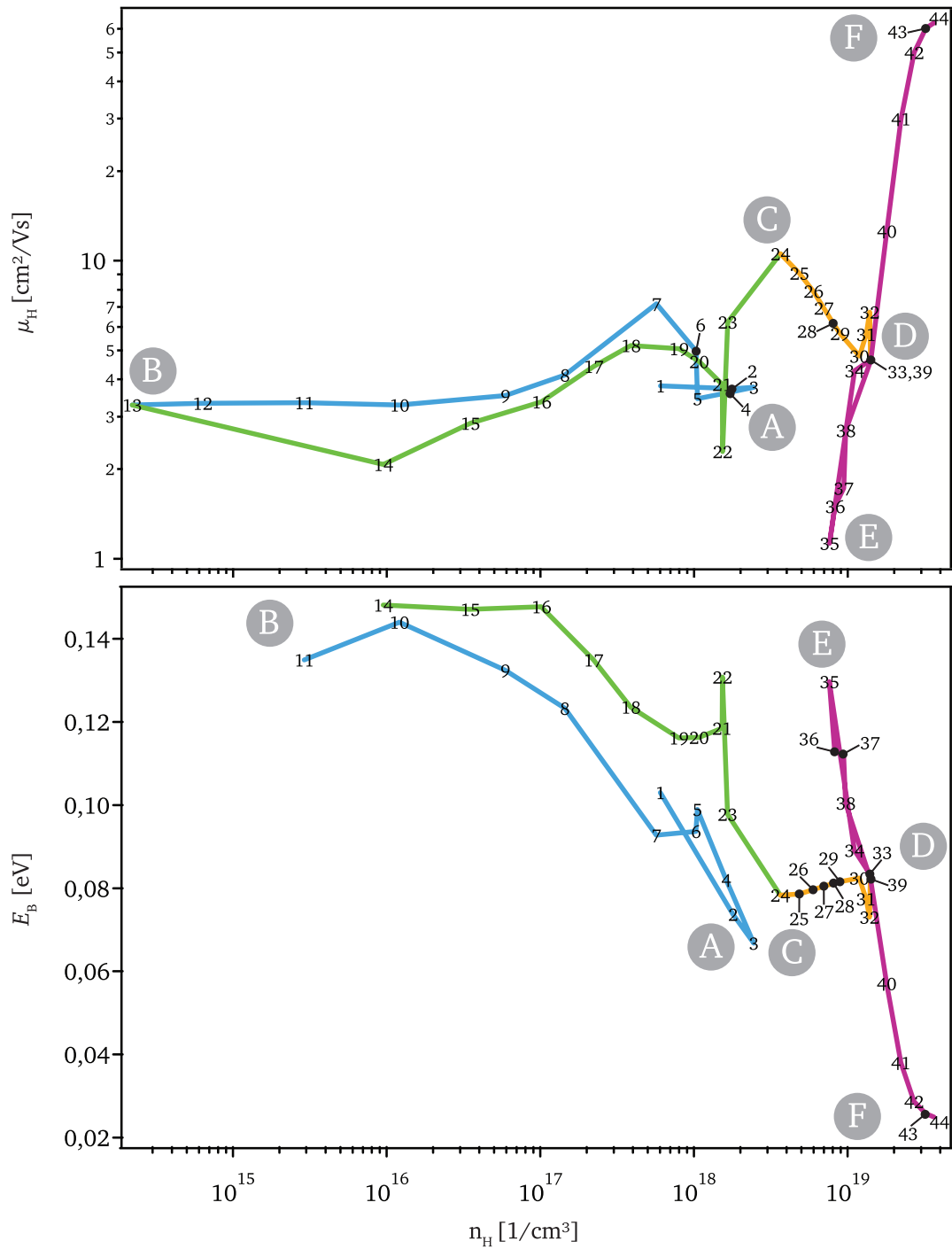


Abbildung 10.16: Einzelschritte der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H und Korngrenzbarriere E_B einer undotierten In_2O_3 -Probe während einer Langzeitmessung bei variierender Temperatur und Atmosphäre, siehe auch Tabelle 10.2.

Tabelle 10.3: Die Parameter E_{CNL} und N_{KG} für die Simulation der Korngrenzbarrieren einer undotierten In_2O_3 -Probe (siehe Abbildung 10.17). Die Korngröße L beträgt 50 nm.

Parametersatz	$E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}}$ [eV]	N_{KG} [$\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$]
Standard	0,25	10^{14}
X	0,20	10^{14}
Y	0,25	$10^{13,5}$
Z	0,35	10^{13}

übereinstimmenden Modellparametersätze neben dem Standardparametersatz gezeigt. Um eine Barrierenhöhe von ca. 150 meV zu simulieren, kommen Positionen des Ladungsneutralitätsniveaus von 200 meV bis 350 meV unterhalb des Leitungsbandminimums in Frage bei abnehmender Korngrenzfallendichte. Für die Messstreckenabschnitte $A \rightarrow B$ (blau) und $B \rightarrow C$ (grün) passt die Parameterkombination Z ($E_{\text{LBM,KG}} - E_{\text{CNL}} = 350 \text{ meV}$, $N_{\text{KG}} = 10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$) am besten (siehe Tabelle 10.3). Für die danach folgenden Messpunkte scheint sich die Einsatzkante der Korngrenzbarriere weiter zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen zu verschieben. Dies geschieht bei Ausheiztemperaturen oberhalb 400 °C. Diese hohen Temperaturen werden ab Punkt C verwendet bis zum Erreichen der maximalen Ausheiztemperatur von 600 °C bei Punkt D (orangefarbener Ast $C \rightarrow D$). Im Anschluss liegen die gemessenen Korngrenzbarrieren alle auf einem neuen Ast (magenta, $E \rightarrow F$). Leider konnte die Ladungsträgerkonzentration in diesem Stadium nicht mehr soweit reduziert werden, dass ein erneutes Ablesen des Maximums, welches vermutlich deutlich höher läge als das im blau-grünen Ast gemessene, nicht möglich war. Aus diesem Grund kann die Frage, welche Simulationsparametersätze hier passend wären, nicht beantwortet werden. Das Verschieben des Maximums und der n_{H} -Einsatzkante der Korngrenzstreuung kann sowohl durch ein Absinken des Ladungsneutralitätsniveaus tiefer in die Bandlücke als auch durch einen Anstieg der Fallenzustandsdichte verursacht werden. Auffällig ist, dass diese irreversible Änderungen an der Korngrenze erst bei Temperaturen oberhalb 400 °C, folglich oberhalb der Depositionstemperatur (400 °C) dieser Probe, stattfinden. Mögliche Ursachen für die irreversiblen Änderungen können zum Beispiel eine Rekonstruktion der Korngrenzfläche und die Segregation von Verunreinigungen sein. Details zu Ladungsneutralitätsniveau und Korngrenzfallenzustandsdichte werden weiter unten diskutiert.

Mit Hilfe der simulierten Barriere E_{B} und Gleichung 10.1 kann die Korngrenzladungsträgerbeweglichkeit berechnet werden (vgl. Abbildung 10.17 d)). Die simulierten Daten enden bei etwa 10^{15} 1/cm^3 , da für niedrigere Ladungsträgerkonzentrationen \bar{n} keine Daten für die Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall von Bierwagen zur Verfügung standen. Für niedrige Ladungsträgerkonzentrationen wäre nach dem Modell allerdings ein Anstieg in der Ladungsträgerbeweglichkeit zu erwarten, welcher sich nicht in den Messdaten widerspiegelt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit bleibt in etwa konstant. Auch hier passt daher der Parametersatz Z am besten. Für die Messpunkte bei höheren n_{H} hingegen ist auch hier erfassbar, dass eine (irreversible) Verschiebung wie oben beschrieben vorliegt; der Parametersatz Y mit einer im Vergleich zu Z etwas höheren Korngrenzfallenzustandsdichte und einem energetisch tiefer liegendem Ladungsneutralitätsniveau passt für diesen Ast (magenta) besser.

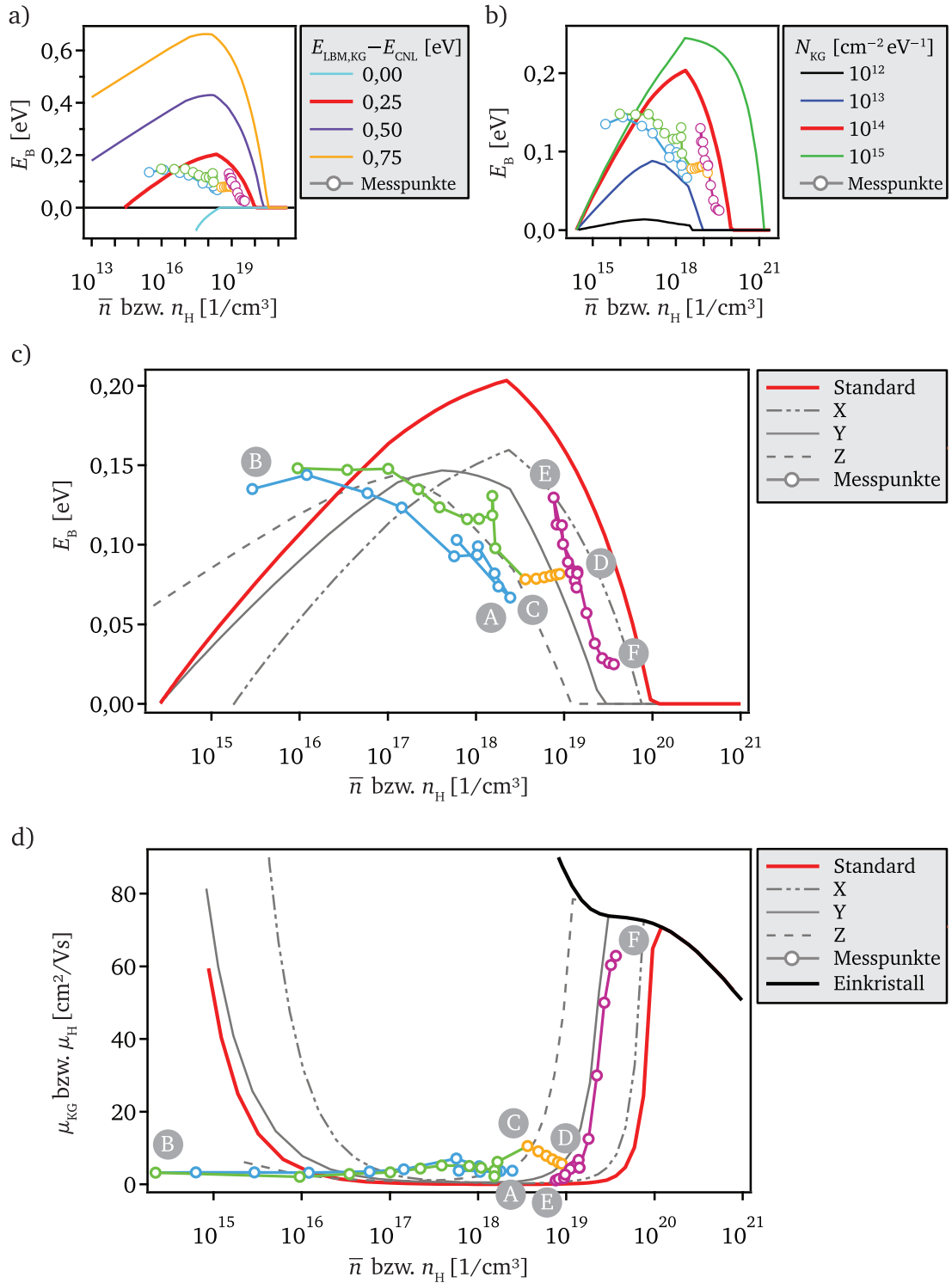


Abbildung 10.17: Korngrenzbarrieren aus Relaxationsmessung und Simulation im Vergleich. a) und b) Einordnung der Messpunkte gegenüber größerer Variationen von E_{CNL} und N_{KG} . c) Anpassung der Simulationsparameter (siehe Tabelle 10.3). d) Zugehörige simulierte und gemessene Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_{KG} und μ_H .

Zusammenfassend lässt sich demnach feststellen, dass nach den hier durchgeführten Messungen und Simulationen das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} in der untersuchten In_2O_3 -Probe etwa 0,35 eV unterhalb des Leitungsbandminimums liegt und die Korngrenzfallenzustandsdichte etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$ beträgt bei Temperaturen bis 400 °C. Bei Temperaturen oberhalb 400 °C verändern sich die Korngrenzen irreversibel. Hierbei schiebt das Ladungsneutralitätsniveau energetisch nach unten und/oder die Korngrenzfallenzustandsdichte erhöht sich.

Berechnungen zur Lage des **Ladungsneutralitätsniveaus** von In_2O_3 im Volumen wurden unter Verwendung der *quasi-particle band structure*-Theorie von Höffling *et al.* durchgeführt [313]. Nach ihren Berechnungen liegt das Ladungsneutralitätsniveau 3,50 eV über dem Valenzbandmaximum bei einer verwendeten Bandlücke von 3,15 eV. Demnach liegt es 0,35 eV über dem Leitungsbandminimum. Auch King *et al.* kommen durch einen Vergleich von Lage des Fermi-niveaus relativ zum Valenzband an der Oberfläche (Photoelektronenspektroskopie) versus dem Volumen (Hall-Effekt- und Infrarot-Reflektivität-Messungen) zu dem Ergebnis, das Ladungsneutralitätsniveau liege etwa 0,4 eV über dem Leitungsbandminimum [105]. Dieses Resultat erhalten sie anhand von Messungen an epitaktischen In_2O_3 - und ITO-Schichten. Das Fermi-niveau ist nach Meinung der Autoren an der Oberfläche auf die Position des Ladungsneutralitätsniveaus *gepinnt*. Die Ergebnisse sind allerdings kritisch zu hinterfragen, da die photoelektronenspektroskopischen Messungen nicht *in-situ* durchgeführt wurden und somit eine Verunreinigung der Oberfläche sicher vorhanden ist. Von Gassenbauer *et al.* wurden Fermi-niveau-Valenzbandmaximums-Abstände zwischen 2,4 eV und 3,6 eV *in-situ* gemessen [47, 314], was der Annahme von King ebenfalls widerspricht.

Insgesamt muss zwischen der Ladungsneutralitätsniveauposition im Volumen und an der Oberfläche bzw. Grenzfläche differenziert werden [37, 315]. Die Position des Ladungsneutralitätsniveaus im Volumen eines idealen Festkörpers ergibt sich aus einer Gewichtung von Leitungsband- und Valenzbandzuständen aus allen Brillouin-zonenrichtungen [315, 316]. Hierbei fließen energetische Zustände mit einer hohen Zustandsdichte stärker ein als die mit einer geringen Zustandsdichte, was dazu führt, dass die energetische Position des Leitungsbandminimums bei einem stark gekrümmten Leitungsband am Γ -Punkt kaum Einfluss auf die Position des E_{CNL} nimmt. Dies führt insgesamt dazu, dass das Ladungsneutralitätsniveau nicht unbedingt in der Mitte der Bandlücke liegt, was vermutlich auch der Fall für In_2O_3 ist [50, 105]. An einer Oberfläche ist jedoch die Symmetrie des Festkörpers unterbrochen. Je nach Oberflächenorientierung sind andere Bindungen gebrochen (*Dangling Bonds*) und es liegen Oberflächenrekonstruktionen vor, um die Energie des Systems zu minimieren [209, 279, 317]. Die Position des Ladungsneutralitätsniveaus an der Oberfläche ist von der Oberflächenorientierung und -rekonstruktion abhängig. Dies ist ausführlich anhand von Beispielen für die bekannten Halbleiter Si, Ge und GaAs in der Literatur beschrieben [37, 315]. Ist die Oberfläche weiterhin mit Adsorbaten verunreinigt, so wird hierdurch die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus beeinflusst. An Grenzflächen wirken sich die Bildung von Defekten, Zweitphasen, Interdiffusion und chemischen Reaktionen auf die Position des Ladungsneutralitätsniveaus aus. Existieren Grenzflächenzustände, muss die Ladung dieser mit in das Gesamtladungsgleichgewicht von den beiden die Grenzfläche ausbildenden Materialien (Raumladungszone beim Halbleiter) einbezogen werden [318]. Auch eine Korngrenze ist eine

Grenzfläche, die kristallographisch nicht perfekt ist. Aufgrund der unterbrochenen Symmetrie ist sie zudem ein energetisch bevorzugter Ort für die Bildung und Segregation von Defekten [158].

Braun *et al.* führen Rastertunnelspektroskopie-Messungen an *in-situ* im Vakuum entlang der (111)-Ebene gespaltenen In_2O_3 -Einkristallen durch [319]. Hierbei messen die Autoren an mehreren unterschiedlich thermisch vorbehandelten Einkristallen Zustände in der Bandlücke, welche sich durch drei Peaks anfitzen lassen. Die Zuordnung zu speziellen Defektzuständen wird diskutiert. Da es aber zahlreiche Defektzustände in In_2O_3 gibt (vgl. Abbildung 3.3), deren energetische Lage nicht eindeutig berechnet ist [21, 63], kommen die Autoren zu keinem klaren Ergebnis. Braun *et al.* vermuten, dass sich der höchstgelegene Defektzustand (etwa 1 eV unterhalb des Leitungsbandminimums) Sauerstoffvakanz zuordnen lässt und die tiefergelegenen Defektzustände zu interstitiellem Sauerstoff und Indium zugehörig sind. Zhang *et al.* [106] messen mittels winkelabhängiger Photoelektronenspektroskopie Zustände in der In_2O_3 -Bandlückenmitte, welche sie nach einem Vergleich mit berechneten Daten von Lany *et al.* [22] Sauerstoffvakanz zuordnen. Durch die Dotierung mit Sn verschwinden diese Zustände, und es treten tieferliegende Oberflächenzustände auf, welche von Zhang Sn^{2+} zugewiesen werden. Ein weiteres Indiz, dass sich in Indiumoxid oberflächennahe Bereiche vom Volumenmaterial hinsichtlich der Defektzustände unterscheiden, wird von Walsh geliefert: Er kommt zu dem Ergebnis, dass die Defektbildungsenthalpie von Sauerstoffvakanz mit Annäherung an die (111)-Oberfläche abnimmt [107].

Im Kontext gesehen widerspricht die hier gemessene Position des Ladungsneutralitätsniveaus an der Korngrenze zu 0,25 eV bis 0,35 eV unterhalb des Leitungsbandminimum folglich nicht dem von Höffling *et al.* [313] berechneten Wert für das Volumenmaterial von 0,35 eV oberhalb des Leitungsbandminimums. An Ober- und Grenzflächen liegen andere und zusätzliche Bindungsverhältnisse vor, zudem kann hier die Defektkonzentration erhöht sein. Durch den Heizprozess und die Reduktion der Probe ändert sich vermutlich sowohl die Zusammensetzung als auch die Konzentration der Defektzustände. Ein Absinken des Ladungsneutralitätsniveaus ließe auf eine Zunahme akzeptorartiger Defektzustände an der Korngrenze schließen, wie zum Beispiel Indiumvakanz und interstitiellem Sauerstoff (vgl. Abbildung 3.3).

Die an der vorgestellten Messung bestimmte **Korngrenzfallenzustandsdichte** ist nicht direkt mit Literaturdaten vergleichbar, da hier die Korngrenzfallenzustandsdichte kontinuierlich verteilt ist und die Einheit entsprechend in $[1/\text{cm}^2\text{eV}]$ angegeben wird. In der Literatur werden zu In_2O_3 und ITO nur von Ellmer und Mientus [31] Korngrenzfallenzustandsdichten angegeben, welche durch das Seto-Modell berechnet und in $[1/\text{cm}^2]$ angegeben werden. Eine energetische Lage der Defektniveaus wird nicht angeführt. Zudem wird nicht erwähnt, ob die Proben dem Fall 1 oder 2 des Seto-Modells zugeordnet werden, was für den Füllstand der Fallenzustände entscheidend ist (siehe Fallunterscheidung für das Seto-Modell in Abschnitt 4.5.1). Ellmer und Mientus geben Korngrenzfallendichten für die transparent leitfähigen Oxide ITO, ZnO und SnO_2 von $1,5 \cdot 10^{12} 1/\text{cm}^2$ bis $3 \cdot 10^{13} 1/\text{cm}^2$ an. Aus ihren Daten für kathodenzerstäubte ITO-Dünnschichtproben erhalten sie durch den Fit $1,5 \cdot 10^{12} 1/\text{cm}^2$, durch Anfitzen der Daten für ebenfalls RF-kathodenzerstäubte ITO-Schichten von Szczyrbowski [277] ermitteln Ellmer und Mientus eine Fallenzustandsdichte

von $2,5 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2$. Für letztere passen Fit und Messdaten jedoch nur bedingt überein. Ellmer und Mientus argumentieren, dass die Fallenzustandsdichte vom Energieeintrag der Ionen bei der Deposition abhängt. Eine Diskussion hierzu wird in Abschnitt 10.5 geführt.

Die Flächendichte der geladenen Korngrenzzustände in dieser Arbeit beträgt für die Parametersätze Y und Z bei einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{19} 1/cm^3 etwa $3,0 - 4,1 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2$ und für 10^{20} 1/cm^3 circa $6,1 - 11,3 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2$. Dies passt gut mit den von Ellmer und Mientus bestimmten Korngrenzfallenzustandsdichten überein, da für diese Ladungsträgerkonzentrationen (2. Fall des Seto-Modells) davon ausgegangen werden kann, dass bereits alle Fallenzustände gefüllt sind.

10.5 Diskussion

In diesem Abschnitt werden unterschiedliche Aspekte aus diesem Kapitel diskutiert. Hierzu gehört eine kritische Betrachtung des Korngrenzmodells und der zugrundeliegenden Annahmen sowie eine Diskussion über Fehlerquellen bei der Bestimmung der Korngrenzbarriere. Außerdem werden die Eigenschaften der Korngrenzen insbesondere in Hinblick auf den Einfluss der Dotierstoffe analysiert.

Korngrenzstreumodell: Kritik und Ausbaufähigkeit

Das hier vorgestellte eindimensionale Korngrenzmodell zur Berechnung der Korngrenzbarriere E_B in Indiumoxid beinhaltet zunächst einige geometrische Näherungen: Ein dreidimensionales, gekrümmtes Korn wird vereinfacht eindimensional mit ebener Korngrenze dargestellt. Die Korngrenze ist dabei unendlich schmal. Des Weiteren werden alle Körner als identisch betrachtet, ebenso die Korngrenzeigenschaften. In der polykristallinen Schicht hingegen liegen Körner mit unterschiedlichen Korngrößen und vermutlich variierender Korngrenzfallendichte vor. Die Körner sind gekrümmt, je nach Krümmungsradius ergeben sich andere Korngrenzbarrieren [320]: Kleinere Krümmungsradien führen zu niedrigeren Barrieren. Zudem sind polykristalline Schichten porös, es können zwischen zwei Körnern lokal Freiräume vorliegen (siehe hierfür TEM-Aufnahmen in Abbildung 9.10). Daraus sowie aus der von Korn zu Korn variierenden Ladungsträgerkonzentration und Korngrenzbarriere ergibt sich ein Gesamtbild von unterschiedlich gut leitfähigen Körnern. Im Extremfall könnten sich Perkolationspfade für den Ladungstransport ausbilden [158].

Eine Fluktuation der Korngrenzbarrieren unter Berücksichtigung einer gaussförmigen Korngrenzbarrierenverteilung wurde von Kajikawa *et al.* analysiert [162, 181, 321]. Der Autor hebt vor allem die sich dadurch ändernde Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hervor, da zum Beispiel ein Strom selbst bei 0 K fließen kann an Stellen, wo die Barriere lokal „null“ ist. Auch Weis simuliert durch das Heranziehen unterschiedlicher Korngrößen unterschiedliche Korngrenzbarrieren sowie Ladungsträgerkonzentrationen und kommt zu dem Ergebnis, dass die Leitfähigkeit dadurch um bis zu zwei Größenordnungen kleiner wird [163]. Der Autor verwendet jedoch nur ein eindimensionales Modell, so dass ein „Ausweichen“ auf andere Körner besserer Leitfähigkeit nicht möglich ist.

Für die Simulationen in dieser Arbeit wurde von parabolischen Bändern ausgegangen, also mit einer konstanten effektiven Masse gerechnet. Da insbesondere für hohe E_F -Lagen die Bandstruktur von der parabolischen Näherung abweicht [50], ist eine Verbesserung des Modells durch Verwendung einer entsprechenden Zustandsdichte [19] bzw. einer ladungsträgerkonzentrationsabhängigen effektiven Masse m_e^* [50, 291, 322] zu erwarten.

Bereits in Abschnitt 10.2.4 wurde über die Definition der Barrierenhöhe diskutiert. In dem hier vorgestellten Modell wurde die Barriere für drei N_D -Abschnitte differenziert definiert. Für niedrige Donatorkonzentrationen (Bereich I in Abbildung 10.8) wurde die Barriere über die Bandverbiegung definiert. Diese Definition wird meist in der Literatur für alle Donatorkonzentrationen verwendet [31, 165, 166, 176, 179]. Demnach müsste zu sehr niedrigen Donatorkonzentrationen eine Abnahme in der Barrierenhöhe und eine Zunahme in der Ladungsträgerbeweglichkeit beobachtet werden. Hierfür gibt es in der Literatur für polykristalline TCOs keine Hinweise. Auch in dieser Arbeit wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet, obwohl im Vergleich zur Literatur sehr niedrige Ladungsträgerkonzentrationen erreicht wurden. Sowohl in der Auftragung der Hall-Effekt-Werte aller Schichten in Abbildung 9.1 als auch in der Messung zur Bestimmung von E_{CNL} und N_{KG} (siehe Abbildung 10.17 d)) steigt μ_H bei sehr niedrigen n_H nicht wieder an. In der Literatur wird der beschriebene Anstieg lediglich von Seto [165] für polykristalline Si-Schichten gemessen, woraufhin das auf die Messdaten gut passende Modell mit Wahl der Bandverbiegung als Barriere von ihm entwickelt wurde. Alle anderen Arbeiten (siehe u. a. Referenzen [31, 147, 154, 180] und Abbildung 4.3) sowie die Ergebnisse dieser Arbeit legen jedoch nahe, die Korngrenzbarriere der klassischen Betrachtung der thermischen Emission folgend über den Abstand zwischen Leitungsbandminimum an der Korngrenze und Fermi-niveau zu definieren. Grund hierfür ist die bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen nicht wieder ansteigende Ladungsträgerbeweglichkeit.

Experimentelle Bestimmung der Korngrenzbarriere

Die experimentelle Bestimmung der Korngrenzbarriere erfolgt in dieser Arbeit aus einer vereinheitlichten Betrachtung der für Einkristalle dominanten Streumechanismen und dem Ladungstransport über die Korngrenze. Hierfür wurden temperaturabhängige Hall-Ladungsträgerbeweglichkeiten gemessen und über einen Vergleich mit der Ladungsträgerbeweglichkeitsänderung mit der Temperatur für Einkristalle mittels Anpassung die Korngrenzbarriere ermittelt. Die oben für die Bestimmung der Korngrenzbarriere mittels Simulation angewandten Näherungen, wie zum Beispiel das Vorliegen gleich großer Körner, gelten auch hier für die Annahmen zur experimentellen Bestimmung der Barriere.

Ein weiterer Punkt soll jedoch noch andiskutiert werden: In der Modellbetrachtung wurde bisher nicht darauf eingegangen, dass Ladungsträger nicht nur mittels thermischer Emission, sondern auch über einen Tunnelprozess die Korngrenzbarriere überwinden können. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und entsprechend auch die Tunnelstromdichte j_{tunnel} über eine rechteckige Barriere sind exponentiell abhängig von der Breite der Tunnelbarriere w und der Höhe der Tunnelbarriere, welche in diesem Kontext gleichzusetzen ist mit der Barrierenhöhe E_B :

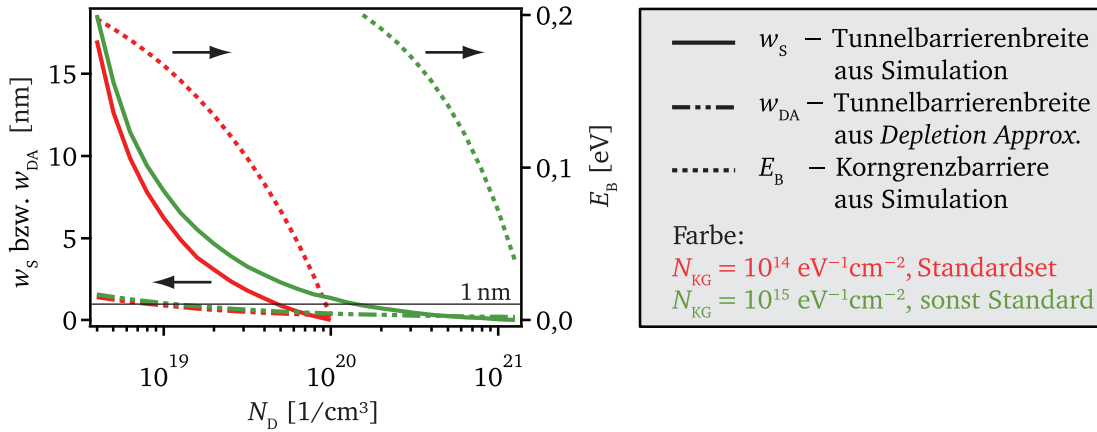


Abbildung 10.18: Tunnelbarrierenbreiten bestimmt aus Simulation w_s und aus der *Depletion Approximation* w_{DA} (Gleichung 2.11). Die zugehörigen Barrierenhöhen E_B sind rechts dargestellt. Die gewählten Simulationsparametersets entsprechen dem Standardset (mit $N_{KG} = 10^{14} \text{ 1/cm}^2 \text{ eV}$, rot, vgl. Tabelle 10.1) und dem Standardset mit einer Größenordnung mehr Korngrenzfallenzuständen (grün).

$j_{\text{tunnel}} \propto E_B \cdot \exp\left(-4\pi w/h \cdot \sqrt{2m_e^* E_B}\right)$ [323, 324]. Die Breite der Tunnelbarriere entspricht der Breite der Raumladungszone und erstreckt sich über beide Seiten der Korngrenze. Da die Raumladungszone mit steigender Donorkonzentration abnimmt, ist ein der thermischen Emission überlagerter Tunnelprozess wenn überhaupt nur für hohe Ladungsträgerkonzentrationen relevant. Exemplarisch wurde die Breite der Tunnelbarriere w_s für zwei Simulationsparametersets aus den simulierten Banddiagrammen ausgelesen und in Abbildung 10.18 als Funktion der Donorkonzentration aufgetragen. Hierbei wurde als Breite der Tunnelbarriere w_s der Abstand des Schnittpunktes von Ferminiveau und Leitungsbandminimum von der Korngrenze verwendet und aufgrund der Symmetrie mit zwei multipliziert.

In der Literatur wird die Relevanz des Tunnels bei hohen Donorkonzentrationen kontrovers diskutiert. Bikowski kommt aus einem Vergleich der Modelle von Baccarani und Garcia-Cuenca zu dem Ergebnis, dass der Einfluss des Tunnelns auf die Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber der thermischen Emission vernachlässigbar sei [176]. Dies gelte auch für hohe Ladungsträgerkonzentrationen. Ellmer hingegen argumentiert, dass für Tunnelbarrierenbreiten $< 1 \text{ nm}$ Tunnelströme relevant seien und deswegen die Ladungsträgerbeweglichkeiten polykristalliner Schichten die Einkristallbeweglichkeiten näherungsweise erreichen [31]. Dies tritt ein für $n > 10^{20} \text{ 1/cm}^3$. Zhang und Ma diskutieren, dass bereits für Ladungsträgerkonzentrationen größer als $5 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ Tunnelströme dominieren, da die Barrierenbreiten sehr klein sind [304]. Die Autoren verwenden zur Berechnung der Barrierenbreite allerdings die *Depletion Approximation*, welche für transparent leitfähige Oxide aufgrund der Entartung nicht gültig ist. Zum Vergleich wird in Abbildung 10.18 die aus der Bandverbiegung E_{BB} und der *Depletion Approximation* (Gleichung 2.11) berechnete Tunnelbarriere w_{DA} gezeigt. Diese Tunnelbarriere w_{DA} entspricht dem Doppelten der Raumladungszone. Es ist ersichtlich, dass die Barrierenbreite auf diesem Weg deutlich unterschätzt wird. Um über den Einfluss abschließend urteilen zu können, wäre die Berechnung der Stromdichten wünschenswert. An dieser Stelle wird jedoch darauf verzichtet. Angesichts der Tatsache, dass die experimentellen Korngrenzbarrieren auch für vergleichsweise niedrige Ladungsträgerkon-

zentrationen von 10^{19} 1/cm^3 weniger als 100 meV betragen (siehe Abbildung 10.5), kann davon ausgegangen werden, dass für höhere Ladungsträgerkonzentrationen bei Raumtemperatur die thermische Energie (ungefähr 26 meV) ausreichend groß ist, um den Tunnelstrom gegenüber dem Emissionsstrom vernachlässigen zu können.

Eigenschaften von Korngrenzen

Anhand der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurde in Abschnitt 9.1.3 und 9.2.4 sowohl für In_2O_3 als auch für ITO gezeigt, dass die Korngröße von den Depositionsparametern abhängig ist. Bei Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas nimmt die Korngröße ab. Eine vergleichbare Beobachtung wurde auch von anderen Autoren gemacht [191, 196, 254, 268] und von Ellmer *et al.* mit einem verstärkten Sauerstoffionenbeschuss und daraus resultierenden Defekten begründet (siehe auch [182]). Es ist zu vermuten, dass die „Korngrenzqualität“ mit zunehmendem Sauerstoffionenbeschuss abnimmt in Form einer Zunahme der Korngrenzfallenzustände aufgrund von Defekten [154]. Auch Untersuchungen des Einflusses der am Target abfallenden Spannung, welche die Energie der Sauerstoffionen modelliert, auf die elektrischen Eigenschaften stützen diese These [154, 197, 270]. Eine Interpretation der Ergebnisse wird generell jedoch dadurch erschwert, dass durch den Sauerstoffionenbeschuss nicht nur die Ladungsträgerbeweglichkeit (und die Korngröße) abnimmt, sondern durch den Einbau von mehr Sauerstoff auch die Ladungsträgerkonzentration geringer wird [270]. Somit ergibt sich ein dem Korngrenzmodell allgemein entsprechendes Ergebnis, dass mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration die Ladungsträgerbeweglichkeit ebenfalls kleiner wird.

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der Korngrenzbarrierenhöhe E_B in Abhängigkeit der Korngröße (siehe Abbildung 10.12) konnte gezeigt werden, dass diese für die mittlere Ladungsträgerkonzentration nicht abhängig ist von der Korngröße. Diese sollte der gemessenen Ladungsträgerkonzentration entsprechen. Oftmals ist in der Literatur die Argumentationskette zu finden, dass ein Anstieg in der Ladungsträgerbeweglichkeit durch größere Körner verursacht wird, da mit steigender Korngröße die Korngrenzstreuung reduziert wird [175, 272, 278, 308–310]. Die Simulationen zeigen jedoch, dass diese Beobachtung nicht allein mit der Korngröße zusammenhängen kann, sondern, wie oben beschrieben, indirekt über die höhere Fallenzustandsdichte verursacht wird.

In Abbildung 10.5 konnte experimentell gezeigt werden, dass die Korngrenzbarriere von der Dotierung des Materials abhängig ist. Die beiden stärker Sn-dotierten ITO-Dünnschichten weisen wesentlich höhere Barrieren auf als die undotierte, die schwach Sn-dotierte und die beiden Zr-dotierten Schichten. Durch die Dotierung mit Wasserstoff wird die Korngrenzbarriere gegenüber dem undotierten In_2O_3 sogar stark reduziert. Dies weist daraufhin, dass die Korngreneigenschaften (E_{CNL} und N_{KG}) durch Dotieratome in der Korngrenze modifiziert werden. Damit eine Korngrenzbarriere in Folge von Ladungsträgerverarmung entstehen kann, müssen akzeptorartige Defekte in der Korngrenze vorliegen. Akzeptorartige Defekte im Volumen von undotiertem In_2O_3 sind neben entsprechenden Verunreinigungen Indiumvakanz und interstitieller Sauerstoff (vgl. Abbildung 3.3). Durch den Sauerstoffionenbeschuss ist es durchaus denkbar, dass

Korngrenzen eine Senke für negativ geladenen Sauerstoff darstellen [254] und auch an dieser Stelle durch Modifizierung des Beschusses die Korngrenzqualität eingestellt werden kann. Dies betrifft jedoch alle Indiumoxide unabhängig von der Dotierung, die Bildung von Defektclustern (z.B. $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_{\text{i}}'')^{\times}$) außen vorgelassen.

Der Sn-Dotiermechanismus funktioniert im Volumen über den substitutionellen Einbau von Sn auf Indiumplätzen $\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}$. Hierbei handelt es sich folglich um einen Donatordefekt. Es ist jedoch durchaus nicht auszuschließen, dass Sn, welches die Oxidationsstufen +2 und +4 annehmen kann, an den Korngrenzen als Akzeptordefekt Sn^{2+} vorliegt. Berechnungen von Ágoston zeigten, dass die Sn^{2+} -Segregation insbesondere an {100}-Oberflächen der Fall ist [279]. Die Literaturquellen zum Thema Segregation von Sn an Oberflächen wurden in den Grundlagen in Abschnitt 3.4.1 und bei der Vorstellung der Ergebnisse der Sn-Anreicherung an Oberflächen in Abschnitt 9.2.2 bereits beleuchtet. Sn-Segregation an ITO-Oberflächen ist demnach ein allgemein anerkanntes Phänomen [47, 94–101, 325]. Dass die Dotierung mit Sn deutliche Auswirkungen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit hat, konnte in Abbildung 9.12 gezeigt werden. Für hohe Ladungsträgerkonzentrationen entspricht die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit für die meisten ITO_{10} -Proben der berechneten Ladungsträgerbeweglichkeit des Einkristalls. Jedoch nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration nicht zu, wie für einen Einkristall erwartet. Vermutlich segregiert Sn an den Korngrenzen, so dass die Korngrenzstreuung bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen im Vergleich zu undotiertem In_2O_3 einsetzt. Für bei 600 °C prozessierte Proben, welche eine $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung aufweisen, ist sogar ein Einbruch in der Ladungsträgerbeweglichkeit für Ladungsträgerkonzentrationen größer 10^{21} 1/cm^3 zu verzeichnen – was aufgrund der Orientierung die These der Sn^{2+} -Segregation, welche nach Ágoston bei dieser Orientierung verstärkt auftritt, unterstützt⁵.

Die Segregation von Sn an der Oberfläche ist außerdem abhängig von der Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 9.13). Die Ursache hierfür wurde bereits in Abschnitt 7.4 beleuchtet und in Abbildung 7.6 skizziert. Je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, desto mehr Sn reichert sich an der Oberfläche/Grenzfläche an und die Korngrenzfallenzustandsdichte sollte sich somit erhöhen. Dies bestätigt sich durch einen Vergleich experimenteller und simulierter Daten der Korngrenzbarriere: Hier zeigt sich eindeutig, dass die Korngrenzbarriere von derselben ITO_{10} -Schicht (nach Behandlung bei 600 °C in unterschiedlichen Atmosphären) nicht mit demselben Parametersatz beschrieben werden kann – bei undotiertem In_2O_3 funktioniert dies hingegen recht gut (siehe Abbildung 10.15). Die Fallenzustandsdichte von ITO_{10} erhöht sich folglich durch die Reduzierung der Probe.

Im Gegensatz zu Sn weist Zr mit Zr^{4+} nur eine Oxidationsstufe auf [288]. Durch eine Segregation von Zr an der Korngrenze läge es folglich als Donator vor und würde somit nicht zu einer Verarmung an Ladungsträgern führen. Dies könnte die Ursache dafür sein, dass sich undotiertes und Zr-dotiertes In_2O_3 bezüglich ihrer Transporteigenschaften sehr ähnlich verhalten. Die

⁵ Aufgrund des kolumnaren Wachstums resultiert ein rechter Winkel zwischen Oberfläche und Korngrenzfläche. Auch zwischen den unterschiedlichen {100}-Ebenen treten 90°-Winkel auf. Aus diesem Grund kann vermutet werden, dass bei einer $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung (unter anderem) auch $\langle 100 \rangle$ -orientierte Korngrenzflächen vorliegen.

total betrachtet höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten der ZIO-Schichten gegenüber der In_2O_3 -Schichten entstehen aufgrund der etwas höheren Ladungsträgerkonzentrationen (siehe hierzu Abbildung 9.1) sowie der höheren Permittivität (siehe hierzu Abschnitt 9.3.1).

Die mittels Zugabe von Wasser erhaltenen $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten weisen die niedrigsten Korngrenzbarrieren auf und die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten der Schichten liegen für optimierte Prozessparameter immer über denen für andere Dotierstoffe. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür ist eine Passivierung von Korngrenzfallenzuständen. Insbesondere im Zusammenhang mit Silizium ist die Passivierung mittels Wasserstoff bekannt und findet technologische Anwendung [326, 327]. Auch für TCOs wie ZnO:Al [301] und auch ITO [328] wird die Passivierung von losen Bindungen diskutiert, die Diskussion ist jedoch nicht unbedingt auf Korngrenzen beschränkt, sondern wird auch auf das Volumenmaterial bezogen [328]. Auch Koida *et al.* vermuten, dass Wasserstoff eine wichtige Rolle an den Korngrenzen für das Erreichen der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit spielt [294]. Eine zweite Ursache, warum die Barriere an Korngrenzen in $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ niedriger ist, könnte aus der Schichtherstellung resultieren. Die $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten wurden (fast) amorph abgeschieden und anschließend ausgeheizt. Für den Kristallisationsprozess der Schichten während des Ausheizens ist folglich der Sauerstoffionenbeschuss (während des Wachstumsprozess) weniger relevant. Erst bei der Kristallisation bilden sich Korngrenzen aus. Ein *in-situ* Experiment, bei dem eine In_2O_3 -Schicht nachträglich einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wurde, zeigte keine Änderung in der Ladungsträgerbeweglichkeit. Daraus ist abzuleiten, dass der Einbau des Wasserstoffs in die Korngrenze demnach bei der Kristallisation erfolgt. Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzfallenzustände nicht nachträglich passiviert werden können. Zusammenfassend haben vermutlich beide Aspekte, einerseits die Passivierung der Korngrenzfallenzustände und andererseits die verringerte Defektbildung durch Sauerstoffionenbeschuss, Einfluss auf die Korngrenzqualität in $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$.

10.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Experiment und Simulation übergreifende Untersuchung zur Streuung von Ladungsträgern an Korngrenzen vorgestellt. Für die experimentelle Bestimmung der Korngrenzbarriere wurde eine umfassende Betrachtung gewählt, in die sowohl die Streumechanismen im Korn als auch der Transport der Ladungsträger über die Korngrenze einbegriffen sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bei niedrigen Temperaturen wurde die Korngrenzbarriere ermittelt. Es zeigte sich, dass diese in der Regel weniger als 100 meV beträgt und mit steigender Ladungsträgerkonzentration tendenziell abnimmt. Ein Vergleich der Korngrenzbarrieren von unterschiedlich dotierten Schichten gleicher Ladungsträgerkonzentration belegte, dass die Korngrenzeigenschaften und damit die Korngrenzbarriere von der Dotierung und Dotierkonzentration abhängig ist. Stark Sn-dotierte In_2O_3 -Schichten wiesen eine größere Barriere auf als undotierte bzw. Zr-dotierte In_2O_3 -Schichten. Die niedrigsten Barrierenhöhen liegen bei $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ -Schichten vor.

Um Hinweise zu bekommen, wie sich zum Beispiel die Korngrenzfallenzustandsdichte auf die Barriere auswirkt, wurde ein Modell zur Berechnung der Korngrenzbarriere entwickelt und in MATLAB implementiert. Hierüber können die Energieverläufe in einem Korn in Abhängigkeit der Donatorkonzentration N_D , der Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} , der Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} und der Korngröße L simuliert werden. Für die Definition der Korngrenzbarriere werden drei N_D -Teilbereiche unterschieden. Ist der Halbleiter in der Kornmitte nicht entartet, entspricht die Barriere der Bandverbiegung. Ist er entartet und das Fermi-niveau liegt an der Korngrenze unterhalb des Leitungsbandminimums, so wird die Barriere vom Fermi-niveau aus bemessen. Liegt es oberhalb, dann ist die Barriere 0.

Der Vergleich von simulierten und experimentellen Korngrenzbarrieren zeigte, dass die zugrundeliegenden Parameter N_{KG} und E_{CNL} nur dann bestimmt werden können, wenn die Ladungsträgerkonzentration bekannt ist, bei der die Barriere ihr Maximum erreicht. (Die Barriere ist unabhängig von L .) Aus Messungen der Barriere an einer unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenen In_2O_3 -Schicht nach verschiedenen Ausheizschritten konnte das Maximum bestimmt werden. Die Anpassung durch Simulationen ergab, dass das Ladungsneutralitätsniveau an der Korngrenze etwa 0,35 eV unterhalb des Leitungsbandminimums liegt und die Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$ beträgt bei Temperaturen bis einschließlich 400 °C; dies entspricht der Depositionstemperatur. Zu höheren Temperaturen verändert sich die Korngrenze irreversibel. Die Ergebnisse dieser Messung stellten die oben beschriebene Definition der Korngrenzbarriere in Frage, da die Ladungsträgerbeweglichkeit bei sehr niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen nicht zunimmt. Es scheint stattdessen sinnvoll, die Barriere immer relativ zum Fermi-niveau zu definieren analog zur thermischen Emission von Ladungsträgern, auch für niedrige N_D .

Als Ursache für die verschiedenen Korngrenzbarrierenhöhen unterschiedlicher Dotierung wurden vor allem die Korngrenzfallenzustandsdichte diskutiert. (Änderungen dieser wirken sich mitunter allerdings auch auf die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus aus.) Zusammenfassend ist insbesondere bei hohen Sn-Dotierungen die Segregation von Sn an den Korngrenzen zu erwarten. Liegt Sn als Akzeptordefekt Sn^{2+} vor, folgt daraus eine Ladungsträgerverarmung und die Ausbildung einer Barriere. Die Korngrenzfallenzustandsdichte hochdotierter ITO-Schichten ist hierbei von der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Für Zr-dotierte Schichten konnte hingegen im Vergleich zu undotierten In_2O_3 -Schichten kein Einfluss der Dotierung auf die Barrierenhöhe festgestellt werden, wahrscheinlich weil Zr keinen Akzeptordefekt ausbildet. Die H-Dotierung hingegen führt zu einer Abnahme der Fallenzustandsdichte in Folge der Passivierung von Fallenzuständen. Zudem wird vermutlich durch das amorphe Wachstum der Schichten der (negative) Einfluss des Sauerstoffionenbeschusses eliminiert.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Defektchemie und den Sauerstoffaustausch von kathodenzerstäubten Indiumoxid-Dünnschichten zu verstehen. Da Indiumoxid (In_2O_3), zu der Materialgruppe der transparent leitfähigen Oxide gehörend, eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, eigneten sich Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen für die Untersuchung. Diese wurden in einem in dieser Arbeit fertiggestellten Relaxationsaufbau für *in-situ* Hall-Effekt-Messungen durchgeführt, mit dem die Ladungsträgerkonzentration als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffs bestimmt werden kann. Der Vorteil der Hall-Effekt-Messungen gegenüber der klassischen Relaxationsmessung der elektrischen Leitfähigkeit ist, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht als konstant angenommen werden muss. Es kann direkt der für die Bestimmung der dominierenden Defektgleichgewichte entscheidende Zusammenhang zwischen Elektronenkonzentration und Sauerstoffpartialdruck hergestellt werden.

Bei den Relaxationsmessungen zeigte sich, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit des In_2O_3 bei den verwendeten Messbedingungen stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängt. Dabei stellt die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen den vorherrschenden Streumechanismus dar. Eine Untersuchung undotierter und dotierter Schichten nach der Abscheidung deutete darauf hin, dass sowohl das Dotierelement als auch dessen Konzentration die Korngrenzstreuung beeinflussen. Dies konnte durch eine experimentelle Bestimmung der Korngrenzbarriere bestätigt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“ in Projekt D3 angefertigt. In Projekt C2, welches im Fachgebiet Materialmodellierung eingegliedert war, wurden in Kooperation Berechnungen zu den hier experimentell untersuchten Fragestellungen von Ágoston und Albe durchgeführt.

Die Beiträge dieser Arbeit beziehen sich auf Messmethoden und Modelle sowie auf materialbezogene Ergebnisse. Im Bereich der Messmethoden und Modelle wurde ein *in-situ* Hall-Effekt-Messaufbau fertiggestellt, eine Methodik zur experimentellen Bestimmung der Energiebarriere an der Korngrenze adaptiert und ein Modell für die Korngrenzstreuung entwickelt und implementiert. Bezüglich der Materialforschung an Indiumoxid wurden neue Erkenntnisse gewonnen hinsichtlich der Defektchemie, der Kinetik, der Korngrenzen und ihrem Einfluss auf den Ladungstransport sowie dem Einfluss von Struktur und Morphologie. Im folgenden Resümee werden die wichtigsten Resultate hierzu präsentiert.

Aufbau für *in-situ* Hall-Effekt-Messungen

Mit der Fertigstellung des Aufbaus für *in-situ* Messungen der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von Gasatmosphäre, Druck und Temperatur steht ein vielseitiges Instrument für die Untersuchungen von elektrischen Materialeigenschaften zur Verfügung. Untersuchungen des Sauerstoffaustauschs, der Defektchemie sowie *in-situ* Einstellung und Aufzeichnung elektrischer Eigenschaften (zum Beispiel während der Kristallisation) sind hiermit möglich. Dabei können Hall-Effekt-Messungen bei Temperaturen bis 600 °C und Drücken von 10^{-8} mbar bis Atmosphärendruck durchgeführt werden bei gewünschter Gaszusammensetzung. Für den Aufbau wurde ein Miniaturofen mit Probenhalter benötigt, passend für die speziellen Messbedingungen sowie die weiteren gegebenen Randbedingungen (wie zum Beispiel Geometrie und Magnetfeldkompatibilität). Die Entwicklung und Inbetriebnahme von Ofen und Halter waren erfolgreich.

Experimentelle Bestimmung der Korngrenzbarriere

Im Kontext der Korngrenzstreuung wurde eine neue Methodik verwendet, um die Höhe der Energiebarriere an den Korngrenzen zu bestimmen. Hierfür wird bei der Auswertung temperaturabhängiger Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit die Temperaturabhängigkeit der Streumechanismen im Korninnern zugrundegelegt.

Entwicklung eines Korngrenzstreuomodells für entartete Halbleiter

Da bisher für den Ladungstransport über Korngrenzen noch kein uneingeschränkt für entartete Halbleiter gültiges Modell vorlag, wurde ein solches angefertigt mit dem Ziel, den Einfluss von Dotierelementen und Dichte der Korngrenzfallenzustände aufzuklären. Hierfür wurden die Energiebandverläufe des Korns mit MATLAB simuliert und die Barrierenhöhen an der Korngrenze in Abhängigkeit der Donatorkonzentration sowie der mittleren Ladungsträgerkonzentration ermittelt. Letztere entspricht der mit dem Hall-Effekt gemessenen Konzentration n_H . Einflüsse der Modellparameter Korngröße, Korngrenzfallenzustandsdichte sowie der Position des Ladungsneutralitätsniveaus wurden analysiert. Unerwarteterweise zeigt die Korngröße keinen Einfluss auf die Korngrenzbarriere im Hinblick auf die mittlere Ladungsträgerkonzentration.

Neue Erkenntnisse zu In_2O_3

Defektchemie

Die Defektchemie des undotierten und dotierten In_2O_3 wurde über Relaxationsmessungen von sowohl der Leitfähigkeit σ als auch der Ladungsträgerkonzentration n_H in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} untersucht. Die an identischen Proben gemessenen Abhängigkeiten

von $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m_\sigma}$ und $n_{\text{H}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/m_{\text{H}}}$ weisen dabei unterschiedliche Exponenten mit Abweichungen von bis zu 50 % auf, da die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht konstant ist. Als Ursache für die Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit konnte die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen identifiziert werden, welche eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration ist.

Der gefundene Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit bzw. Ladungsträgerkonzentration und Sauerstoffpartialdruck über den Exponenten $-1/m$ passt mit den erwarteten Werten nicht überein, welche hauptsächlich, aber keineswegs eindeutig, in der Literatur beobachtet bzw. diskutiert wurden. Dies wäre ein über Sauerstoffvakanz für In_2O_3 ($-1/6$) bzw. über die Defektassoziation für hochdotiertes ITO ($-1/8$) bestimmtes Defektgleichgewicht.

Die in dieser Arbeit bestimmten Exponenten sind sowohl für In_2O_3 als auch für ITO wesentlich kleiner. Aktuelle DFT-Berechnungen zu ITO, welche die Defektbildungsenthalpien zugrundelegen, zeigen jedoch eine wesentlich schwächere Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von p_{O_2} [61]. Diese ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen an hochdotierten ITO-Schichten in dieser Arbeit und das Ergebnis legt nahe, das klassische Bild zu revidieren. Für In_2O_3 hingegen sind die Ursachen für die kleinen $1/m$ -Werte der experimentellen Ergebnisse bisher unklar. Eine Untersuchung der Materialien hinsichtlich vorhandener Verunreinigungen ist wünschenswert.

Kinetik

Die Sauerstoffdiffusion wurde anhand des zeitabhängigen Verlaufs der Ladungsträgerkonzentration in Folge einer p_{O_2} -Änderung ausgewertet. Die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs für ITO_{10} sind zwei Größenordnungen größer als für In_2O_3 . Zu einem sehr ähnlichen Ergebnis kommen DFT-Berechnungen [129]. Ursächlich ist die höhere Defektkonzentration.

Die Diffusion des Sauerstoffs beeinflusst die Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit der In_2O_3 -Schichten, welche bei 400 °C und Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas abgeschieden wurden. Da anscheinend die Diffusion in diesem Temperaturbereich einsetzt, was auch aus den temperaturabhängigen Relaxationsmessungen hervorgeht, sind die elektrischen Eigenschaften sensibel gegenüber Temperaturschwankungen sowie dem Sauerstoffionenbeschuss. Die Intensität des Sauerstoffionenbeschusses ist (vermutlich) durch die Position der Probe unter dem Target einstellbar. Zur Überprüfung wäre die Untersuchung der Energieverteilung der Sauerstoffionen im Plasma über einen Plasmamonitor eine gute Ergänzung.

Korngrenzen

Im Zuge der Relaxationsmessungen der Ladungsträgerbeweglichkeit konnte die Streuung an Korngrenzen sowohl in In_2O_3 als auch in ITO als der vorherrschende Streumechanismus (bei den gegebenen Messbedingungen) identifiziert werden. Dies legte eine detailliertere Betrachtung der Korngrenzstreuung nahe.

In dieser Arbeit wurden nominell undotierte, Sn-, Zr- und H-dotierte In_2O_3 -Schichten unterschiedlicher Dotierkonzentrationen untersucht. Allgemein gilt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration ist und durch die materialspezifischen Streumechanismen gegeben ist. Ein Vergleich der an unterschiedlich dotierten polykristallinen In_2O_3 -Schichten gemessenen Beweglichkeiten mit der für In_2O_3 -Einkristalle durch Berechnungen erwarteten Beweglichkeit zeigte, dass für Ladungsträgerkonzentrationen niedriger als 10^{20} 1/cm^3 die Korngrenzstreuung – unabhängig von der Dotierung – relevant ist. Jedoch ist bei den hochdotierten ITO-Schichten auch bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen der Einfluss der Korngrenzstreuung ersichtlich.

Ausschlaggebend für die Bildung von Korngrenzbarrieren ist das Vorhandensein von akzeptorartigen Zuständen an der Korngrenze, welche zu einer Ladungsträgerverarmung im Bereich der Korngrenze führen. In hochdotierten ITO-Schichten ist die Ursache hierfür wahrscheinlich die Sn-Segregation, was über ergänzende Methoden analysiert wurde. Die Segregation von Sn^{2+} ist aufgrund der hohen Dotierung und Übersättigung auch von mechanistischer Seite zu erwarten, da die Gesamtladungsträgerkonzentration eines jeden Materials durch Selbstkompensation thermodynamisch begrenzt ist und die Segregation neben der Bildung von interstitiellem Sauerstoff einen Mechanismus hierfür darstellt. Mittels XPS-Messungen ist mit steigender Ladungsträgerkonzentration eine Zunahme des oberflächennahen Sn-Anteils nachweislich. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich die Korngrenzbarriere für stark Sn-dotierte In_2O_3 -Schichten gegenüber undotierten In_2O_3 -Schichten erhöht. Ein Vergleich von simulierten Barrieren mit an ITO gemessenen Barrieren wies außerdem darauf hin, dass sich die Korngrenzeigenschaften beim Ausheizen in unterschiedlichen Atmosphären verändern. Eine durch die Segregation von Sn^{2+} bedingte Erhöhung der Korngrenzfallenzustandsdichte ist eine plausible Erklärung hierfür. Auch das Auftreten von Überschwingern in den temperaturabhängigen Relaxationsmessungen, welche sich durch nicht monotone Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit äußern, legt eine veränderliche Sn-Konzentration im Volumen und eine Segregation an der Korngrenze nahe.

Während die Dotierung mit hohen Sn-Konzentrationen die Korngrenzbarriere im Vergleich zum undotierten In_2O_3 erhöht, wirken sich niedrige Sn-Dotierkonzentration sowie die Dotierung mit Zirkonium kaum auf die Höhe der Barriere aus. Eine erhebliche Senkung der Barriere kann durch eine Dotierung mit Wasserstoff erreicht werden. Höchstwahrscheinlich werden durch Wasserstoff die Anzahl der Fallenzustände durch die Absättigung von *Dangling Bonds* reduziert (Wasserstoffpassivierung). Zirkonium weist gegenüber Zinn den Vorteil auf, dass es in Verbindung mit Sauerstoff nur einen Oxidationszustand einnehmen kann, nämlich +4. Zr^{4+} ist ein Donatordefekt und somit nicht relevant für die Ausbildung einer Barriere für Elektronen. Zr-dotiertes In_2O_3 verhält sich deswegen hinsichtlich der Ladungsträgerbeweglichkeit ähnlich dem undotierten In_2O_3 .

Die Fallenzustandsdichte sowie die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus an den Korngrenzen einer In_2O_3 -Schicht wurden erstmalig in dieser Arbeit bestimmt. Der Experimentaltail hierzu gestaltete sich in Form einer temperaturabhängigen und sich anschließenden p_{O_2} -abhängigen Relaxationsmessung, durch die die Ladungsträgerkonzentration der Probe über einen Bereich

von fünf Größenordnungen eingestellt werden konnte. Die Höhe der Korngrenzbarriere wurde dabei für 44 unterschiedliche Probenzustände bestimmt. Für Temperaturbehandlungen bis einschließlich 400 °C lassen sich die Fallendichte an der Korngrenze und die Position des Ladungsneutralitätsniveaus aus dem Vergleich zu simulierten Verläufen der Korngrenzbarriere bestimmen. Erstere beträgt etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{eV}$ und das Ladungsneutralitätsniveau liegt an der Korngrenze 0,35 eV unterhalb des Leitungsbandminimums. Temperaturbehandlungen oberhalb von 400 °C (oberhalb der Depositionstemperatur) führen nachweisbar zu irreversiblen Änderungen der Korngrenzeigenschaften.

Einflüsse von Struktur und Morphologie

Ausgehend von den Ergebnissen vorausgehender Arbeiten und von den temperaturabhängigen Relaxationsmessungen (Kapitel 7) wurde diskutiert, ob Schichttextur sowie -spannungen einen Einfluss auf den Sauerstoffaustausch sowie die elektrische Leitfähigkeit haben. Im Wesentlichen kann diese Frage durch die im weiteren Verlauf der Arbeit erhaltenen Ergebnisse verneint werden. Beispielsweise zeigen unter oxidierenden Bedingungen polykristallin auf Quarzglas bzw. quasi-epitaktisch auf MgO-Einkristallen abgeschiedene In_2O_3 -Schichten gleiche Steigungen im Brouwer-Diagramm, trotz unterschiedlicher Textur und Schichtspannung.

In einigen Details wirken sich jedoch gerade morphologische, aber auch strukturbezogene Aspekte auf die elektrischen Eigenschaften aus:

Die rastermikroskopischen Aufnahmen der kathodenzerstäubten Dünnschichten zeigen eine Abhängigkeit der Korngröße von der Prozessgaszusammensetzung. Die Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas führt zu kleineren Korngrößen. Ursächlich hierfür ist vermutlich der verstärkte Sauerstoffionenbeschuss und die deswegen erhöhte Defektdichte, welche sich auf das Wachstum auswirkt. Die unterschiedlichen Korngrößen führen bei nominell identisch über das chemische Potential des Sauerstoffs eingestellte Ladungsträgerkonzentrationen zu kleinen Abweichungen in den gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen. Dies wird bei den zeitgleich relaxierten Schichten einer Dotierung, welche bei unterschiedlichen Prozessgaszusammensetzungen (oxidierend bzw. reduzierend) abgeschieden wurden, sichtbar. Ursächlich hierbei ist eine sich auf die gemittelte (=gemessene) Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zur Korngröße unterschiedlich stark auswirkende Verarmung an Ladungsträgern.

Durch die Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzbarriere unabhängig von der Korngröße ist. Es gibt somit keinen direkten Grund, warum kleinere Körner bei gleicher Ladungsträgerkonzentration zu einer niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeit führen sollten, was häufig in der Literatur beobachtet und als Ursache angeführt wird. Es wird aber vermutet, dass der Grund für eine kleinere Korngröße in einer höheren Defektdichte an den Korngrenzen liegt, welche wiederum zu höheren Barrieren und niedrigeren Beweglichkeiten führt.

Die Vorzugsorientierung kann sich bei den hochdotierten ITO_{10} -Schichten auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirken. Nach DFT-Berechnungen segregiert Sn^{2+} bevorzugt an sauerstoffarm terminierten $\{100\}$ -Flächen. Im Experiment bestätigte sich, dass ITO_{10} -Schichten mit $\langle 100 \rangle$ -

Vorzugsorientierung, welche zudem unter sehr reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden, eine vergleichsweise niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Dies ist bedingt durch eine Erhöhung der Korngrenzbarriere in Folge der begünstigten Sn^{2+} -Segregation. Eine entsprechende Vorzugsorientierung und eine niedrige Beweglichkeit wurde bei Abscheidung in reinem Argon bei 600 °C sowie für die H-dotierten ITO_{10} -Schichten beobachtet.

Ausblick

Weitere Relaxationsmessungen an In_2O_3 sollten die Untersuchung von Einkristallen mit einbeziehen, um den Einfluss von Korngrenzen zu eliminieren. Durch die *in-situ* Überwachung beim Ausheizen in unterschiedlichen Atmosphären kann dabei die gewünschte Ladungsträgerkonzentration eingestellt werden. In diesem Kontext würden temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerbeweglichkeit wertvolle Informationen liefern, um das Streumodell für Einkristalle von Bierwagen zu optimieren. Bisher sind In_2O_3 -Einkristalle noch nicht käuflich erhältlich, jedoch gelang es jüngst Galazka *et al.* [152, 329], sehr reine Einkristalle aus der Schmelze zu züchten, welche mit 5 mm Kantenlänge für die Relaxationsmessungen ausreichend groß sind. Die Messungen an einem solchen Kristall sind geplant, sobald ein für diese Größe passender Probenhalter bereitsteht.

In den meisten Anwendung ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit polykristalliner TCO-Schichten gefragt. Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen kann für das Erreichen dieses Ziels ein Leitfaden für die Wahl des Dotierelements „X“ für In_2O_3 erstellt werden. Insgesamt ist eine Maximierung der Ladungsträgerkonzentration und der -beweglichkeit zielführend. Abbildung 11.1 illustriert die Auswirkungen der verschiedenen Faktoren auf die Energiebandstruktur.

Die Ladungsträgerkonzentration wird durch das Einbringen von Donatoren erhöht, kann insgesamt jedoch einen durch die chemische Stabilität des Indiumoxids gegebenen Maximalwert nicht überschreiten. Essentiell ist die Löslichkeit des Dotierstoffs in In_2O_3 , welche Phasendiagrammen zu entnehmen ist. Tendenziell ist eine höhere Löslichkeit zu erwarten, wenn die Ionenradien von In^{3+} (0,8 Å [288]) und Dotand X^{y+} ähnlich sind [330]. Eine niedrige freie Gibbs-Energie $\Delta_B G^\ominus$ bei der Bildung des Dotieroxids im Vergleich zur Bildung von In_2O_3 ($\Delta_B G^\ominus_{\text{In}_2\text{O}_3} = -831 \text{ kJ/mol}$ [288]) wirkt zudem einer Entmischung entgegen. Die Ionenradien von den hier verwendeten Dotierstoffen sind vergleichbar (0,72 Å für Zr^{4+} und 0,69 Å für Sn^{4+} [288]), doch ist die frei werdende Energie bei der Bildung von ZrO_2 mit $\Delta_B G^\ominus_{\text{ZrO}_2} = -1043 \text{ kJ/mol}$ wesentlich höher als für SnO_2 mit $\Delta_B G^\ominus_{\text{SnO}_2} = -516 \text{ kJ/mol}$ [288]. Dies erklärt die höheren Ladungsträgerkonzentration von Sn-dotierten gegenüber Zr-dotierten In_2O_3 -Schichten.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger kann durch unterschiedliche Ansätze erhöht werden, die sowohl Korngrenzeigenschaften als auch Kornvolumeneigenschaften (die Beweglichkeit des Einkristalls) betreffen. Um die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen zu minimieren, muss ein Dotierelement gewählt werden, welches keine Akzeptordefekte, wie zum Beispiel X^{2+} , ausbildet. Hierdurch wird eine Erhöhung der Barriere an den Korngrenzen durch Segregation des

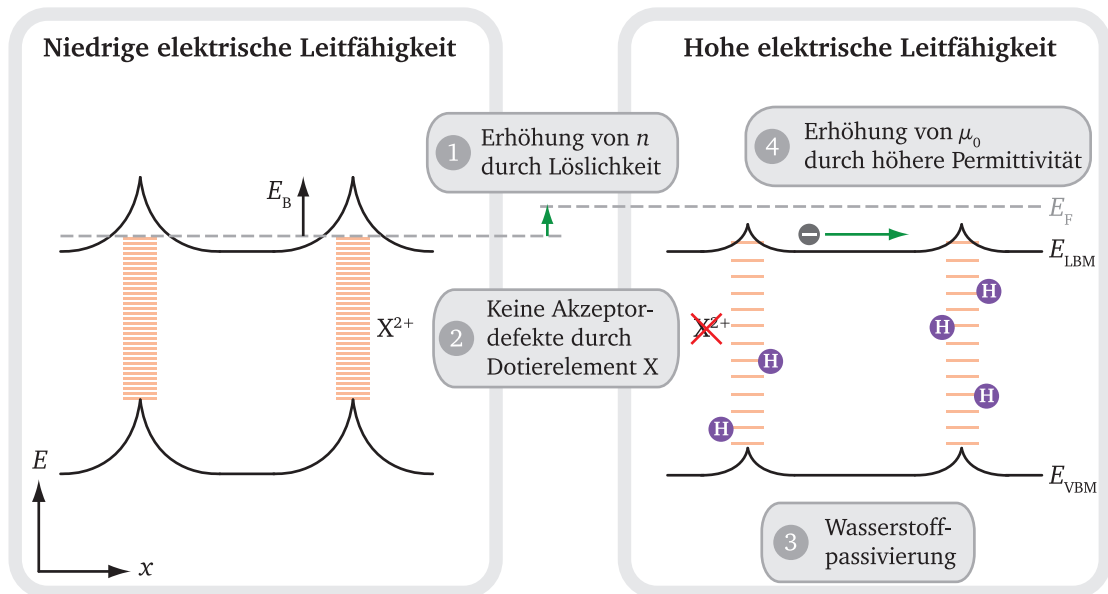


Abbildung 11.1: Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit von In_2O_3 durch eine Maximierung von Ladungsträgerkonzentration n und Ladungsträgerbeweglichkeit μ und Auswirkungen auf das Energiebanddiagramm. Links ist das Energiebanddiagramm eines entarteten Halbleiters gezeigt mit einer hohen, durch Akzeptordefekte bedingten Fallenzustandsdichte an den Korngrenzen. Die Barrierenhöhe an der Korngrenze E_B ist größer 0, was die Ladungsträgerbeweglichkeit senkt. Im rechten Bild wurden die elektrischen Eigenschaften optimiert durch 1.) eine Erhöhung von n durch eine höhere Löslichkeit des Dotieroxids, 2.) die Reduzierung der Fallenzustandsdichte durch die Wahl eines Dotierelements, welches keine Akzeptordefekte ausbildet, 3.) durch die Passivierung verbleibender Fallenzustände mit Wasserstoff und 4.) durch die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit des einkristallinen Materials μ_0 , welche der Beweglichkeit im Kornvolumen entspricht, über die Permittivität des Dotieroxids. Durch die Optimierung der Korngrenzeigenschaften in Kombination mit der Erhöhung der Fermienergie E_F liegt keine Barriere für die Ladungsträger an den Korngrenzen mehr vor.

Akzeptordefekts eher unwahrscheinlich. In diesem Punkt wird deswegen Zirkonium gegenüber Zinn favorisiert. Ergänzend kann durch eine Wasserstoffpassivierung die Barrierenhöhe reduziert werden.

Eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit im Volumen kann durch die Wahl eines Dotieroxids mit hoher Permittivität erreicht werden. Eine Erhöhung der Permittivität reduziert den Streubeitrag der ionisierten Störstellen. Sollte zusätzlich zu einer hohen Leitfähigkeit auch eine hohe Transparenz im nahen Infrarot-Spektralbereich gefragt sein, ist eine Optimierung der elektrischen Eigenschaften an dieser Stellschraube ideal.

Abschließende Bemerkungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien In_2O_3 und ITO werden seit vielen Jahrzehnten intensiv untersucht und in Bauteilen eingesetzt. Trotzdem sind immer noch einige Materialeigenschaften nicht verstanden und neue Untersuchungen führen weiterhin zu neuen Erkenntnissen. Beispielsweise konnte erst im Jahr 2008 das fundamentale Rätsel bezüglich der Größe der Band-

lücke durch eine Kombination aus Röntgen-spektroskopischen Messungen und Berechnungen geklärt werden [12].

Da es sich bei dem Element Indium um einen teuren und knapp werdenden Rohstoff handelt [52], ist eine Forschung nach alternativen transparent leitfähigen Materialien unabdingbar [70]. In diesem Kontext ist ein umfassendes Materialverständnis elementar, um gezielt nach Alternativen zu suchen und diese zu optimieren.

Mit dem in dieser Arbeit geschaffenen Aufbau für *in-situ* Hall-Effekt-Messungen wird erstmalig die Möglichkeiten geboten, Einblicke zu erhalten in das für die elektrische Leitfähigkeit grundlegende Zusammenspiel von Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in Abhängigkeit von Gasatmosphäre, Druck und Temperatur. Aufgrund der ausgezeichneten Leitfähigkeit und der Anwendungsrelevanz wurden In_2O_3 -Dünnschichten als Modellmaterial für die ersten Untersuchungen mit diesem neuen Instrument gewählt.

Dank der neuen Methode konnte in dieser Arbeit mit der Diskussion um die Sn-Segregation an Korngrenzen – und den daraus entstehenden Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften – eine Forschungslücke aufgedeckt werden, welche bisher übersehen bzw. vernachlässigt wurde. Gerade diese Thematik sollte jedoch für Forschung und Industrie von Interesse sein, aufgrund der in zahlreichen Anwendungen verwendeten hochdotierten polykristallinen ITO-Schichten.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Sn-Segregation auch für sehr gut leitfähige Schichten relevant ist und sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt. Die Problematik war mit dem Auftreten von Überschwängern in temperaturabhängigen Relaxationsmessungen zunächst aufgefallen. Bestärkt wurde sie durch eine ausgiebige Untersuchung der Ladungsträgerbeweglichkeit der Dünnschichten bei Raumtemperatur. Es konnte gezeigt werden, dass eine hohe Korngrenzbarriere für die Reduzierung der Beweglichkeit gerade auch bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen verantwortlich ist. Dabei ist die Korngrenzbarriere von hochdotiertem ITO deutlich höher als für das undotierte Indiumoxid.

Ob auch andere Materialsysteme vergleichbare Eigenschaften und Problematiken aufweisen, gilt es zu klären. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden haben die Voraussetzungen für diesbezügliche Forschungsaktivitäten geschaffen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. FUNKE. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy – the European dimension. *Science and Technology of Advanced Materials* 14 (4): S. 043 502, 2013.
- [2] S. J. SKINNER, J. A. KILNER. Oxygen ion conductors. *Materials Today* 6 (3): S. 30–37, 2003.
- [3] O. YAMAMOTO. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta* 45 (15–16): S. 2423–2435, 2000.
- [4] J. SUNARSO, S. BAUMANN, J. M. SERRA, W. A. MEULENBERG, S. LIU, Y. S. LIN, J. C. DINIZ DA COSTA. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science* 320 (1–2): S. 13–41, 2008.
- [5] H. J. M. BOUWMEESTER. Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catalysis Today* 82 (1–4): S. 141–150, 2003.
- [6] R. RAMAMOORTHY, P. K. DUTTA, S. A. AKBAR. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science* 38 (21): S. 4271–4282, 2003.
- [7] N. YAMAZOE. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (1–2): S. 2–14, 2005.
- [8] J. MAIER. Festkörper – Fehler und Funktion. 1. Auflage. B. G. Teubner, Stuttgart, 2000.
- [9] I. HAMBERG, C. G. GRANQVIST. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics* 60 (11): S. R123–R159, 1986.
- [10] L. S. HUNG, C. H. CHEN. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science & Engineering R-Reports* 39 (5–6): S. 143–222, 2002.
- [11] C. G. GRANQVIST. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (17): S. 1529–1598, 2007.
- [12] A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S. H. WEI, C. KÖRBER, A. KLEIN, L. F. J. PIPER, A. DeMASI, K. E. SMITH, G. PANACCIONE, P. TORELLI, *et al.* Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy. *Physical Review Letters* 100 (16): S. 167 402, 2008.
- [13] A. GASSMANN, S. V. YAMPOLSKII, A. KLEIN, K. ALBE, N. VILBRANDT, O. PEKKOLA, Y. A. GENENKO, M. REHAHN, H. VON SEGGERN. Study of electrical fatigue by defect engineering in organic light-emitting diodes. *Materials Science and Engineering: B* 192: S. 26–51, 2015.
- [14] H. HEIL, G. ANDRESS, R. SCHMECHEL, H. VON SEGGERN, J. STEIGER, K. BONRAD, R. SPRENGARD. Sunlight stability of organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* 97 (12): S.

124 501, 2005.

- [15] J. C. SCOTT, J. H. KAUFMAN, P. J. BROCK, R. DiPIETRO, J. SALEM, J. A. GOITIA. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* 79 (5): S. 2745–2751, 1996.
- [16] G. P. WIRTZ, H. P. TAKIAR. Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide Films. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (12): S. 748–752, 1981.
- [17] Y. IKUMA, T. MURAKAMI. Oxygen Tracer Diffusion in Polycrystalline In_2O_3 . *Journal of The Electrochemical Society* 143 (8): S. 2698–2702, 1996.
- [18] Y. IKUMA, M. KAMIYA, N. OKUMURA, I. SAKAGUCHI, H. HANEDA, Y. SAWADA. Oxygen Diffusion in Single-Crystal In_2O_3 and Tin-Doped In_2O_3 . *Journal of The Electrochemical Society* 145 (8): S. 2910–2913, 1998.
- [19] A. WACHAU. Sauerstoffaustausch polykristalliner kathodenzerstäubter Indiumoxid-Dünnschichten – Volumen-, Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [20] O. BIERWAGEN. Indium oxide – a transparent, wide-band gap semiconductor for (op-to)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology* 30 (2): S. 024 001, 2015.
- [21] P. ÁGOSTON, K. ALBE. Formation entropies of intrinsic point defects in cubic In_2O_3 from first-principles density functional theory calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (17): S. 3226–3232, 2009.
- [22] S. LANY, A. ZAKUTAYEV, T. O. MASON, J. F. WAGER, K. R. POEPELMEIER, J. D. PERKINS, J. J. BERRY, D. S. GINLEY, A. ZUNGER. Surface Origin of High Conductivities in Undoped In_2O_3 Thin Films. *Physical Review Letters* 108 (1): S. 016 802, 2012.
- [23] G. RUPPRECHT. Untersuchung der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten. *Zeitschrift für Physik* 139: S. 504–517, 1954.
- [24] J. H. W. DE WIT. Electrical Properties of In_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 8 (2): S. 142–149, 1973.
- [25] T. BAK, J. NOWOTNY, M. REKAS, C. C. SORRELL, P. A. BANDA, W. WLODARSKI. Electrical conductivity of indium sesquioxide thin film. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 13 (10): S. 571–579, 2002.
- [26] Y. OHYA, T. YAMAMOTO, T. BAN. Equilibrium Dependence of the Conductivity of Pure and Tin-Doped Indium Oxide on Oxygen Partial Pressure and Formation of an Intrinsic Defect Cluster. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (1): S. 240–245, 2008.
- [27] C. KÖRBER. Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2010.

-
- [28] D. S. GINLEY, H. HOSONO, D. C. PAINE (Herausgeber). Handbook of Transparent Conductors. 1. Auflage. Springer, New York, 2010.
- [29] N. PREISSLER, O. BIERWAGEN, A. T. RAMU, J. S. SPECK. Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In_2O_3 films. *Physical Review B* 88 (8): S. 085 305, 2013.
- [30] K. ELLMER, A. KLEIN, B. RECH (Herausgeber). Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. 1. Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [31] K. ELLMER, R. MIENTUS. Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al – II: The influence of grain barriers and boundaries. *Thin Solid Films* 516 (17): S. 5829–5835, 2008.
- [32] H. F. WARDENGA, M. V. FRISCHBIER, M. MORALES-MASIS, A. KLEIN. *In Situ* Hall Effect Monitoring of Vacuum Annealing of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ Thin Films. *Materials* 8 (2): S. 561–574, 2015.
- [33] S. M. SZE, K. K. NG. Physics of Semiconductor Devices. 3. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [34] C. KITTEL. Einführung in die Festkörperphysik. 14. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
- [35] K. KOPITZKI, P. HERZOG. Einführung in die Festkörperphysik. 6. Auflage. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [36] P. Y. YU, M. CARDONA. Fundamentals of Semiconductors – Physics and Materials Properties. 3. Auflage. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [37] H. IBACH. Physics of Surfaces and Interfaces. 1. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [38] A. FUCHS. Der Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Charakterisierung und Modifizierung von Puffer- und Fensterschichten und deren Grenzflächen. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [39] A. ZUNGER. Practical doping principles. *Applied Physics Letters* 83 (1): S. 57–59, 2003.
- [40] S. B. ZHANG, S.-H. WEI, A. ZUNGER. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI₂ compounds. *Journal of Applied Physics* 83 (6): S. 3192–3196, 1998.
- [41] J. ROBERTSON, S. J. CLARK. Limits to doping in oxides. *Physical Review B* 83 (7): S. 075 205, 2011.
- [42] M. MAREZIO. Refinement of Crystal Structure of In_2O_3 at two Wavelengths. *Acta Crystallographica* 20 (6): S. 723–728, 1966.
- [43] R. W. G. WYCKOFF. The analytical expression of the results of the theory of space-groups. 1. Auflage. Carnegie Institution of Washington, Washington, 1922.

-
- [44] G. B. GONZÁLEZ. Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques. *Materials* 5 (5): S. 818–850, 2012.
- [45] K. IRMSCHER, M. NAUMANN, M. PIETSCH, Z. GALAZKA, R. UECKER, T. SCHULZ, R. SCHEWSKI, M. ALBRECHT, R. FORNARI. On the nature and temperature dependence of the fundamental band gap of In_2O_3 . *physica status solidi (a)* 211 (1): S. 54–58, 2014.
- [46] R. L. WEIHER, R. P. LEY. Optical Properties of Indium Oxide. *Journal of Applied Physics* 37 (1): S. 299–302, 1966.
- [47] Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, S. ZAFEIRATOS, M. HÄVECKER, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLÖGL. Surface states, surface potentials and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 . *Physical Review B* 73 (24): S. 245 312, 2006.
- [48] A. BOURLANGE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, J. S. FOORD, P. P. EDWARDS, M. O. JONES, A. SCHERTEL, P. J. DOBSON, J. L. HUTCHISON. Growth of $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by O-plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* 92 (9): S. 092 117, 2008.
- [49] O. BIERWAGEN, J. S. SPECK, T. NAGATA, T. CHIKYOW, Y. YAMASHITA, H. YOSHIKAWA, K. KOBAYASHI. Depletion of the $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment. *Applied Physics Letters* 98 (17): S. 172 101, 2011.
- [50] F. FUCHS, F. BECHSTEDT. Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. *Physical Review B* 77 (15): S. 155 107, 2008.
- [51] P. D. C. KING, R. L. LICHTI, Y. G. CELEBI, J. M. GIL, R. C. VILÃO, H. V. ALBERTO, J. P. DUARTE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, I. MCKENZIE, *et al.* Shallow donor state of hydrogen in In_2O_3 and SnO_2 : Implications for conductivity in transparent conducting oxides. *Physical Review B* 80 (8): S. 081 201(R), 2009.
- [52] W. D. SINCLAIR. Electronic Metals (In, Ge and Ga): Present and Future Resources. *Acta Geologica Sinica – English Edition* 88 (S2): S. 463–465, 2014.
- [53] P. ERHART, A. KLEIN, R. G. EGDELL, K. ALBE. The band structure of indium oxide: indirect versus direct band gap. *Physical Review B* 75 (15): S. 153 205, 2007.
- [54] R. WEIHER, B. DICK. Magnetoresistance of Single Crystals of Indium Oxide. *Journal of Applied Physics* 35 (12): S. 3511–3515, 1964.
- [55] I. HAMBERG, C. GRANQVIST, K.-F. BERGGREN, B. SERNELIUS, L. ENGSTRÖM. Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 . *Physical Review B* 30 (6): S. 3240–3249, 1984.
- [56] P. ÁGOSTON, P. ERHART, A. KLEIN, K. ALBE. Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide. *Journal of Physics-Condensed Matter* 21 (45): S. 455 801, 2009.
- [57] P. D. C. KING, T. D. VEAL. Conductivity in transparent oxide semiconductors. *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (33): S. 334 214, 2011.

-
- [58] R. L. WEIHER. Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide. *Journal of Applied Physics* 33 (9): S. 2834–2839, 1962.
- [59] J. H. W. DE WIT, G. VAN UNEN, M. LAHEY. Electron-Concentration and Mobility in In_2O_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38 (8): S. 819–824, 1977.
- [60] K. SASAKI, H. P. SEIFERT, L. J. GAUCKLER. Electronic Conductivity in In_2O_3 Solid-Solutions with ZrO_2 . *Journal of the Electrochemical Society* 141 (10): S. 2759–2768, 1994.
- [61] P. ÁGOSTON. Point defect and surface properties of In_2O_3 and SnO_2 : A comparative study by first-principles methods. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [62] P. ÁGOSTON, K. ALBE, R. M. NIEMINEN, M. J. PUSKA. Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO . *Physical Review Letters* 103 (24): S. 245 501, 2009.
- [63] S. LANY, A. ZUNGER. Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. *Physical Review Letters* 98 (4): S. 045 501, 2007.
- [64] P. REUNCHAN, X. ZHOU, S. LIMPIJUMNONG, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Vacancy defects in indium oxide: An *ab-initio* study. *Current Applied Physics* 11 (3): S. S296–S300, 2011.
- [65] S. LANY, A. ZUNGER. Comment on “Intrinsic n-type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO ”. *Physical Review Letters* 106 (6): S. 069 601, 2011.
- [66] P. ÁGOSTON, K. ALBE, R. M. NIEMINEN, M. J. PUSKA. Comment on “Intrinsic n-type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO ” Reply. *Physical Review Letters* 106 (6): S. 069 602, 2011.
- [67] H. KÖSTLIN, R. JOST, W. LEMS. Optical and Electrical Properties of Doped In_2O_3 Films. *physica status solidi (a)* 29 (1): S. 87–93, 1975.
- [68] S. CALNAN, A. N. TIWARI. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films* 518 (7): S. 1839–1849, 2010.
- [69] H. L. HARTNAGEL, A. L. DAWAR, A. K. JAIN, C. JAGADISH. Semiconducting Transparent Thin Films. 1. Auflage. Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995.
- [70] K. ELLMER. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics* 6 (12): S. 808–816, 2012.
- [71] T. KOIDA, M. KONDO. Comparative studies of transparent conductive Ti-, Zr-, and Sn-doped In_2O_3 using a combinatorial approach. *Journal of Applied Physics* 101 (6): S. 063 713, 2007.
- [72] Y. MENG, X. L. YANG, H. X. CHEN, J. SHEN, Y. M. JIANG, Z. J. ZHANG, Z. Y. HUA. Molybdenum-doped indium oxide transparent conductive thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 (1): S. 288–290, 2002.

-
- [73] E. ELANGOVA, A. MARQUES, A. PIMENTEL, R. MARTINS, E. FORTUNATO. Effect of annealing on molybdenum doped indium oxide thin films RF sputtered at room temperature. *Vacuum* 82 (12): S. 1489–1494, 2008.
- [74] M. F. A. M. VAN HEST, M. S. DABNEY, J. D. PERKINS, D. S. GINLEY. High-mobility molybdenum doped indium oxide. *Thin Solid Films* 496 (1): S. 70–74, 2006.
- [75] E. GUILMEAU, D. BÉRARDAN, C. SIMON, A. MAIGNAN, B. RAVEAU, D. O. OVONO, F. DELORME. Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at In-site. *Journal of Applied Physics* 106 (5): S. 053 715, 2009.
- [76] R. GROTH. Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten. *physica status solidi (b)* 14 (1): S. 69–75, 1966.
- [77] X. LI, Q. ZHANG, W. MIAO, L. HUANG, Z. ZHANG. Transparent conductive oxide thin films of tungsten-doped indium oxide. *Thin Solid Films* 515 (4): S. 2471–2474, 2006.
- [78] T. KOIDA, H. FUJIWARA, M. KONDO. Hydrogen-doped In_2O_3 as high-mobility transparent conductive oxide. *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (25–28): S. L685–L687, 2007.
- [79] T. KOIDA, H. FUJIWARA, M. KONDO. Structural and electrical properties of hydrogen-doped In_2O_3 films fabricated by solid-phase crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (19–25): S. 2805–2808, 2008.
- [80] G. FRANK, H. KÖSTLIN. Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers. *Applied Physics A – Solids and Surfaces* 27 (4): S. 197–206, 1982.
- [81] J. H. HWANG, D. D. EDWARDS, D. R. KAMMLER, T. O. MASON. Point defects and electrical properties of Sn-doped In-based transparent conducting oxides. *Solid State Ionics* 129 (1–4): S. 135–144, 2000.
- [82] G. B. GONZÁLEZ, T. O. MASON, J. P. QUINTANA, O. WARSCHKOW, D. E. ELLIS, J. H. HWANG, J. P. HODGES, J. D. JORGENSEN. Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. *Journal of Applied Physics* 96 (7): S. 3912–3920, 2004.
- [83] G. B. GONZÁLEZ, J. B. COHEN, J. H. HWANG, T. O. MASON, J. P. HODGES, J. D. JORGENSEN. Neutron diffraction study on the defect structure of indium-tin-oxide. *Journal of Applied Physics* 89 (5): S. 2550–2555, 2001.
- [84] P. PARENT, H. DEXPERT, G. TOURILLON, J.-M. GRIMAL. Structural Study of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Using X-Ray Absorption Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1): S. 276–281, 1992.
- [85] O. WARSCHKOW, D. E. ELLIS, G. B. GONZÁLEZ, T. O. MASON. Defect structures of tin-doped indium oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 86 (10): S. 1700–1706, 2003.
- [86] O. WARSCHKOW, L. MILJACIC, D. E. ELLIS, G. B. GONZÁLEZ, T. O. MASON. Interstitial oxygen in tin-doped indium oxide transparent conductors. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2): S. 616–619, 2006.

-
- [87] D. MERGEL, W. STASS, G. EHL, D. BARTHEL. Oxygen incorporation in thin films of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ prepared by rf-sputtering. *Journal of Applied Physics* 88 (5): S. 2437–2442, 2000.
- [88] W. J. HEWARD, D. J. SWENSON. Phase equilibria in the pseudo-binary $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ system. *Journal of Materials Science* 42 (17): S. 7135–7140, 2007.
- [89] Y. OHYA, T. ITO, M. KANEKO, T. BAN, Y. TAKAHASHI. Solid solubility of SnO_2 in In_2O_3 . *Journal of the Ceramic Society of Japan* 108 (9): S. 803–806, 2000.
- [90] G. B. GONZÁLEZ, J. S. OKASINSKI, T. O. MASON, T. BUSLAPS, V. HONKIMÄKI. *In situ* studies on the kinetics of formation and crystal structure of $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ using high-energy x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* 104 (4): S. 043 520, 2008.
- [91] Y. ISHIKAWA, H. NAGAYAMA, H. HOSHINO, M. OHGAI, N. SHIBATA, T. YAMAMOTO, Y. IKUHARA. Transmission Electron Microscopy Study of Sn-Doped Sintered Indium Oxide. *Materials Transactions* 50 (5): S. 959–963, 2009.
- [92] M. KAMEI, H. ENOMOTO, I. YASUI. Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films. *Thin Solid Films* 392 (2): S. 265–268, 2001.
- [93] G. B. GONZÁLEZ, T. O. MASON, J. S. OKASINSKI, T. BUSLAPS, V. HONKIMÄKI. Determination of the Solubility of Tin in Indium Oxide Using *In Situ* and *Ex Situ* X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2): S. 809–815, 2012.
- [94] J. C. C. FAN, J. B. GOODENOUGH. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics* 48 (8): S. 3524–3531, 1977.
- [95] Y. SHIGESATO, S. TAKAKI, T. HARANO. Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. *Journal of Applied Physics* 71 (7): S. 3356–3364, 1992.
- [96] Y. GASSENBAUER. Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [97] S. TAKAKI, K. MATSUMOTO, K. SUZUKI. Properties of Highly Conducting ITO Films Prepared by Ion Plating. *Applied Surface Science* 33–34: S. 919–925, 1988.
- [98] H. MORIKAWA, H. KURATA, M. FUJITA. On the grain boundary segregation of Sn in indium-tin-oxide thin films. *Journal of Electron Microscopy* 49 (1): S. 67–72, 2000.
- [99] S. DASGUPTA, M. LUKAS, K. DÖSSEL, R. KRUK, H. HAHN. Electron mobility variations in surface-charged indium tin oxide thin films. *Physical Review B* 80 (8): S. 085 425, 2009.
- [100] P. A. COX, W. R. FLAVELL, R. G. EGDELL. Solid-state and surface chemistry of Sn-doped In_2O_3 ceramics. *Journal of Solid State Chemistry* 68 (2): S. 340–350, 1987.
- [101] S. D. LOUNIS, E. L. RUNNERSTROM, A. BERGERUD, D. NORDLUND, D. J. MILLIRON. Influence of Dopant Distribution on the Plasmonic Properties of Indium Tin Oxide Nanocrystals.

Journal of the American Chemical Society 136 (19): S. 7110–7116, 2014.

- [102] T. KOIDA, M. KONDO. High-mobility transparent conductive Zr-doped In_2O_3 . *Applied Physics Letters* 89 (8): S. 082 104, 2006.
- [103] T. KOIDA, M. KONDO. Improved near-infrared transparency in sputtered In_2O_3 -based transparent conductive oxide thin films by Zr-doping. *Journal of Applied Physics* 101 (6): S. 063 705, 2007.
- [104] K. SASAKI, P. BOHAC, L. J. GAUCKLER. Phase Equilibria in the System $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (3): S. 689–698, 1993.
- [105] P. D. C. KING, T. D. VEAL, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, R. G. EGDELL, C. F. McCONVILLE. Surface electron accumulation and the charge neutrality level in In_2O_3 . *Physical Review Letters* 101 (11): S. 116 808, 2008.
- [106] K. H. L. ZHANG, R. G. EGDELL, F. OFFI, S. IACOBUCCI, L. PETACCIA, S. GOROVNIKOV, P. D. C. KING. Microscopic Origin of Electron Accumulation in In_2O_3 . *Physical Review Letters* 110 (5): S. 056 803, 2013.
- [107] A. WALSH. Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide. *Applied Physics Letters* 98 (26): S. 261 910, 2011.
- [108] R. G. EGDELL. Dopant and Defect Induced Electronic States at In_2O_3 Surfaces. Defects at Oxide Surfaces. J. JUPILLE, G. THORNTON (Herausgeber), S. 351–400. Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
- [109] C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters* 85 (5): S. 1012–1015, 2000.
- [110] Ç. KILIÇ, A. ZUNGER. *n*-type doping of oxides by hydrogen. *Applied Physics Letters* 81 (1): S. 73–75, 2002.
- [111] C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides. *physica status solidi (b)* 235 (1): S. 89–95, 2003.
- [112] C. G. VAN DE WALLE, J. NEUGEBAUER. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature* 423 (6940): S. 626–628, 2003.
- [113] A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials* 6 (1): S. 44–47, 2007.
- [114] S. LIMPIJUMNONG, P. REUNCHAN, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogen doping in indium oxide: An *ab initio* study. *Physical Review B* 80 (19): S. 193 202, 2009.
- [115] M. D. McCLUSKEY, M. C. TARUN, S. T. TEKLEMICHAEL. Hydrogen in oxide semiconductors. *Journal of Materials Research* 27 (17): S. 2190–2198, 2012.
- [116] K. WATANABE, M. HASHIGUCHI, I. SAKAGUCHI, A. BRYANT, Y. ADACHI, Y. ZHEN, T. OHGAKI, T. OHSAWA, H. HANEDA, N. OHASHI. Hydrogen in tin dioxide films and bulk ceramics: An attempt to identify the most hidden impurity. *Applied Physics Letters* 104 (4): S. 042 110,

2014.

- [117] A. QURASHI, E. M. EL-MAGHRABY, T. YAMAZAKI, T. KIKUTA. Catalyst supported growth of In_2O_3 nanostructures and their hydrogen gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical* 147 (1): S. 48–54, 2010.
- [118] S. SHUKLA, S. SEAL, L. LUDWIG, C. PARISH. Nanocrystalline indium oxide-doped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B* 97 (2–3): S. 256–265, 2004.
- [119] K. ZHANG, F. ZHU, C. H. A. HUAN, A. T. S. WEE. Effect of hydrogen partial pressure on optoelectronic properties of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering method. *Journal of Applied Physics* 86 (2): S. 974–980, 1999.
- [120] S. N. LUO, K. OKADA, S. KOHIKI, F. TSUTSUI, H. SHIMOOKA, F. SHOJI. Optical and electrical properties of indium tin oxide thin films sputter-deposited in working gas containing hydrogen without heat treatments. *Materials Letters* 63 (6–7): S. 641–643, 2009.
- [121] T. KOIDA, H. FUJIWARA, M. KONDO. High-mobility hydrogen-doped transparent conductive oxide for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (6–7): S. 851–854, 2009.
- [122] L. BARRAUD, Z. C. HOLMAN, N. BADEL, P. REISS, A. DESCOEUDRES, C. BATTAGLIA, S. DE WOLF, C. BALLIF. Hydrogen-doped indium oxide/indium tin oxide bilayers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115: S. 151–156, 2013.
- [123] J. B. VARLEY, H. PEELAERS, A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Hydrogenated cation vacancies in semiconducting oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (33): S. 334 212, 2011.
- [124] M. STAVOLA, F. BEKISLI, W. YIN, K. SMITHE, W. BEALL FOWLER, L. A. BOATNER. Contrasting the experimental properties of hydrogen in SnO_2 , In_2O_3 , and TiO_2 . *Journal of Applied Physics* 115 (1): S. 012 001, 2014.
- [125] P. HEITJANS, J. KÄRGER (Herausgeber). Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models. 1. Auflage. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2005.
- [126] M. W. BARSOUM. Fundamentals of Ceramics. 2. Auflage. Institute of Physics Publishing, London, 2003.
- [127] P. ÁGOSTON, K. ALBE. Ab initio modeling of diffusion in indium oxide. *Physical Review B* 81 (19): S. 195 205, 2010.
- [128] P. ERHART. Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties. Doktorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [129] P. ÁGOSTON, P. ERHART, A. KLEIN, K. ALBE. Ab-initio modeling of diffusion in In_2O_3 /ITO. Vortrag auf der Jahrestagung des SFB 595 in Schmitten, unveröffentlichte Ergebnisse, 2008.

-
- [130] P. ATKINS, J. DE PAULA. Physical Chemistry. 7. Auflage. Oxford University Press Inc., New York, United States, 2002.
- [131] D. R. STULL, H. PROPHET. JANAF Thermochemical Tables. U.S. Office of Standard Reference Data, Washington D.C., 1971.
- [132] C. HAMAGUCHI. Basic Semiconductor Physics. 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [133] S. S. LI. Semiconductor Physical Electronics. 2. Auflage. Springer, New York, 2006.
- [134] E. CONWELL, V. F. WEISSKOPF. Theory of Impurity Scattering in Semiconductors. *Physical Review* 77 (3): S. 388–390, 1950.
- [135] H. BROOKS. Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon. *Advances in Electronics and Electron Physics* 7: S. 85–182, 1955.
- [136] R. B. DINGLE. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors. *Philosophical Magazine* 46 (379): S. 831–840, 1955.
- [137] W. ZAWADZKI. Mechanisms of Electron Scattering in Semiconductors. Handbook on Semiconductors. T. MOSS (Herausgeber), S. 713–803. North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [138] T. PISARKIEWICZ, K. ZAKRZEWSKA, E. LEJA. Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band. *Thin Solid Films* 174 (1): S. 217–223, 1989.
- [139] J. BARDEEN, W. SHOCKLEY. Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals. *Physical Review* 80 (1): S. 72–80, 1950.
- [140] D. MERGEL, Z. QIAO. Correlation of lattice distortion with optical and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films. *Journal of Applied Physics* 95 (10): S. 5608–5615, 2004.
- [141] T. KOIDA, M. KONDO. High electron mobility of indium oxide grown on yttria-stabilized zirconia. *Journal of Applied Physics* 99 (12): S. 123 703, 2006.
- [142] R. B. H. TAHAR, T. BAN, Y. OHYA, Y. TAKAHASHI. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* 83 (5): S. 2631–2645, 1998.
- [143] A. T. RAMU, L. E. CASSELS, N. H. HACKMAN, H. LU, J. M. O. ZIDE, J. E. BOWERS. Rigorous calculation of the Seebeck coefficient and mobility of thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics* 107 (8): S. 083 707, 2010.
- [144] Y. SHIGESATO, D. C. PAINE. Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide. *Applied Physics Letters* 62 (11): S. 1268–1270, 1993.
- [145] C. A. PAN, T. P. MA. High-Quality Transparent Conductive Indium Oxide-Films Prepared by Thermal Evaporation. *Applied Physics Letters* 37 (2): S. 163–165, 1980.
- [146] F. O. ADURODIJA, H. IZUMI, T. ISHIHARA, H. YOSHIOKA, M. MOTOYAMA. Effect of Sn doping on the electronic transport mechanism of indium-tin-oxide films grown by pulsed laser deposition coupled with substrate irradiation. *Journal of Applied Physics* 88 (7): S. 4175–

4180, 2000.

- [147] H. NAKAZAWA, Y. ITO, E. MATSUMOTO, K. ADACHI, N. AOKI, Y. OCHIAI. The electronic properties of amorphous and crystallized In_2O_3 films. *Journal of Applied Physics* 100 (9): S. 093 706, 2006.
- [148] N. KIKUCHI, E. KUSANO, E. KISHIO, A. KINBARA, H. NANTO. Effects of excess oxygen introduced during sputter deposition on carrier mobility in as-deposited and postannealed indium-tin-oxide films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (4): S. 1636–1641, 2001.
- [149] T. ASIKAINEN, M. RITALA, M. LESKELÄ. Atomic layer deposition growth of zirconium doped In_2O_3 films. *Thin Solid Films* 440 (1-2): S. 152–154, 2003.
- [150] Y. C. LIANG, Y. C. LIANG. Physical properties of low temperature sputtering-deposited zirconium-doped indium oxide films at various oxygen partial pressures. *Applied Physics A – Materials Science & Processing* 97 (1): S. 249–255, 2009.
- [151] H.-Y. YEOM, N. POPOVICH, E. CHASON, D. C. PAINE. A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d.c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide. *Thin Solid Films* 411 (1): S. 17–22, 2002.
- [152] Z. GALAZKA, K. IRMSCHER, M. PIETSCH, T. SCHULZ, R. UECKER, D. KLIMM, R. FORNARI. Effect of heat treatment on properties of melt-grown bulk In_2O_3 single crystals. *CrystEngComm* 15 (12): S. 2220–2226, 2013.
- [153] S. J. WEN, G. COUTURIER, J. P. CHAMINADE, E. MARQUESTAUT, J. CLAVERIE, P. HAGENMULLER. Electrical properties of pure In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 single crystals and ceramics. *Journal of Solid State Chemistry* 101 (2): S. 203–210, 1992.
- [154] K. ELLMER, R. MIENTUS. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films* 516 (14): S. 4620–4627, 2008.
- [155] T. MINAMI. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films* 516 (17): S. 5822–5828, 2008.
- [156] C. V. THOMPSON. Structure evolution during processing of polycrystalline films. *Annual Review of Materials Science* 30: S. 159–190, 2000.
- [157] J. A. THORNTON. High rate thick film growth. *Annual Review of Materials Science* 7: S. 239–260, 1977.
- [158] J. W. ORTON, M. J. POWELL. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics* 43 (11): S. 1263–1307, 1980.
- [159] C. GROVENOR. Grain boundaries in semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 18 (21): S. 4079–4119, 1985.
- [160] F. GREUTER, G. BLATTER. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Semiconductor Science and Technology* 5 (2): S. 111–137, 1990.

-
- [161] A. OPREA, E. MORETTON, N. BÂRSAN, W. J. BECKER, J. WÖLLENSTEIN, U. WEIMAR. Conduction model of SnO_2 thin films based on conductance and Hall effect measurements. *Journal of Applied Physics* 100 (3): S. 033 716, 2006.
- [162] Y. KAJIKAWA. Conduction model covering non-degenerate through degenerate polycrystalline semiconductors with non-uniform grain-boundary potential heights based on an energy filtering model. *Journal of Applied Physics* 112 (12): S. 123 713, 2012.
- [163] T. WEIS. Modellstudien zum Ladungsträgertransport über Korngrenzen in photovoltaischen Materialien. Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, 1999.
- [164] R. LIPPERHEIDE, T. WEIS, U. WILLE. Generalized Drude model: unification of ballistic and diffusive electron transport. *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (14): S. 3347–3363, 2001.
- [165] J. Y. W. SETO. Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films. *Journal of Applied Physics* 46 (12): S. 5247–5254, 1975.
- [166] G. BACCARANI, B. RICCÒ, G. SPADINI. Transport properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics* 49 (11): S. 5565–5570, 1978.
- [167] T. I. KAMINS. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon. *Journal of Applied Physics* 42 (11): S. 4357–4365, 1971.
- [168] W. TAYLOR, N. ODELL, H. FAN. Grain Boundary Barriers in Germanium. *Physical Review* 88 (4): S. 867–875, 1952.
- [169] J. C. ANDERSON. Barrier-limited mobility in thin semiconductor films. *Thin Solid Films* 18 (2): S. 239–245, 1973.
- [170] R. STRATTON. Surface Barriers at Semiconductor Contacts. *Proceedings of the Physical Society. Section B* 69 (5): S. 513–527, 1956.
- [171] L. L. KAZMERSKI. Electrical Properties of Polycrystalline Semiconductor Thin Films. Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices. L. L. KAZMERSKI (Herausgeber), 1. Auflage. Academic Press, London, 1980.
- [172] R. L. PETRITZ. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films. *Physical Review* 104 (6): S. 1508–1516, 1956.
- [173] M. W. J. PRINS, K.-O. GROSSE-HOLZ, J. F. M. CILLESSEN, L. F. FEINER. Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO_2 thin films: Model and experiments. *Journal of Applied Physics* 83 (2): S. 888–893, 1998.
- [174] S. LI, X. QIAO, J. CHEN, H. WANG, F. JIA, X. QIU. Effects of temperature on indium tin oxide particles synthesized by co-precipitation. *Journal of Crystal Growth* 289 (1): S. 151–156, 2006.
- [175] B. RADHA KRISHNA, T. K. SUBRAMANYAM, B. SRINIVASULU NAIDU, S. UTHANNA. Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of dc reactive magnetron sputtered

indium oxide films. *Optical Materials* 15 (3): S. 217–224, 2000.

- [176] A. BIKOWSKI. The relation between the deposition process and the structural, electronic, and transport properties of magnetron sputtered doped ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films. Doktorarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Humboldt-Universität zu Berlin, 2014.
- [177] M. V. GARCIA-CUENCA, J. L. MORENZA. On the electrical conductivity of polycrystalline CdS films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 18 (10): S. 20812 086, 1985.
- [178] M. V. GARCIA-CUENCA, J. L. MORENZA, J. M. CODINA. Electrical conduction in polycrystalline CdS films. I. Theory. *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (7): S. 951–957, 1987.
- [179] A. P. RAMBU, D. SIRBU, M. DOBROMIR, G. G. RUSU. Electronic transport and optical properties of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation. *Solid State Sciences* 14 (10): S. 1543–1549, 2012.
- [180] A. BIKOWSKI, K. ELLMER. Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films. *Journal of Applied Physics* 116 (14): S. 143 704, 2014.
- [181] Y. KAJIKAWA. Effects of grain-boundary potential barrier height and its fluctuation on conductivity of polycrystalline semiconductors in the ionized-impurity-scattering dominated case. *Journal of Applied Physics* 114 (4): S. 043 719, 2013.
- [182] M. OHRING. *Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure*. 2. Auflage. Academic Press, San Diego, California, USA, 2001.
- [183] K. ELLMER. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (4): S. R17–R32, 2000.
- [184] Y. OHHATA, F. SHINOKI, S. YOSHIDA. Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In_2O_3 films. *Thin Solid Films* 59 (2): S. 255–261, 1979.
- [185] N. TSUKAMOTO, T. TAZAWA, N. OKA, M. SAITO, Y. SHIGESATO. *In-situ* analysis of positive and negative energetic ions generated during Sn-doped In_2O_3 deposition by reactive sputtering. *Thin Solid Films* 520 (4): S. 1182–1185, 2011.
- [186] R. DAS, K. ADHIKARY, S. RAY. The role of oxygen and hydrogen partial pressures on structural and optical properties of ITO films deposited by reactive rf-magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 253 (14): S. 6068–6073, 2007.
- [187] R. MIENTUS, K. ELLMER. Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode. *Surface and Coatings Technology* 142-144: S. 748–754, 2001.
- [188] T. WELZEL, K. ELLMER. Negative ions in reactive magnetron sputtering. *Vakuum in Forschung und Praxis* 25 (2): S. 52–56, 2013.

-
- [189] D. M. MATTOX. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A – Vacuum Surfaces and Films* 7 (3): S. 1105–1114, 1989.
- [190] W. ENSINGER. Low energy ion assist during deposition - an effective tool for controlling thin film microstructure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 127-128: S. 796–808, 1997.
- [191] K. ELLMER, T. WELZEL. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment. *Journal of Materials Research* 27 (5): S. 765–779, 2012.
- [192] A. PLAGEMANN, K. ELLMER, K. WIESEMANN. Laterally resolved ion-distribution functions at the substrate position during magnetron sputtering of indium-tin oxide films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 25 (5): S. 1341–1350, 2007.
- [193] T. WELZEL, K. ELLMER. Ion analysis of the reactive and non-reactive magnetron sputtering process of indium tin oxide. *Proceedings of the 30 th ICPIG*. Belfast, Northern Ireland, UK, 2011.
- [194] Y.-F. LAN, Y.-H. CHEN, J.-L. HE, J.-T. CHANG. Microstructural characterization of high-quality indium tin oxide films deposited by thermionically enhanced magnetron sputtering at low temperature. *Vacuum* 107: S. 56–61, 2014.
- [195] T. WELZEL, K. ELLMER. Comparison of ion energies and fluxes at the substrate during magnetron sputtering of ZnO:Al for dc and rf discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (31): S. 315 202, 2013.
- [196] A. BIKOWSKI, T. WELZEL, K. ELLMER. The correlation between the radial distribution of high-energetic ions and the structural as well as electrical properties of magnetron sputtered ZnO:Al films. *Journal of Applied Physics* 114 (22): S. 223 716, 2013.
- [197] S. ISHIBASHI, Y. HIGUCHI, Y. OTA, K. NAKAMURA. Low Resistivity Indium Tin Oxide Transparent Conductive Films. II. Effect of Sputtering Voltage on Electrical Property of Films. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8 (3): S. 1403–1406, 1990.
- [198] H. F. WARDENGA. Characterization of Zr and H doped In₂O₃ films deposited by radio frequency magnetron sputtering. Masterarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [199] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, S. HARVEY, T. MASON. Surface Potentials of Magnetron Sputtered Transparent Conducting Oxides. *Thin Solid Films* 518 (4): S. 1197–1203, 2009.
- [200] A. KLEIN. Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure-Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with *in situ* Sample Preparation. *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2): S. 331–345, 2013.
- [201] E. H. HALL. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *American Journal of Mathematics* 2 (3): S. 287–292, 1879.

-
- [202] D. K. SCHRODER. Semiconductor Material and Device Characterization. 3. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [203] L. J. VAN DER PAUW. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Phillips Research Reports* 13 (1): S. 1–9, 1958.
- [204] D. C. LOOK. Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices. 1. Auflage. Wiley, New York, 1989.
- [205] ASTM Designation: F76 – 86 (Reapproved 96) – Standard method for measuring Hall mobility and Hall coefficient in extrinsic semiconductor single crystals. ASTM, West Conshohocken, PA, 1999.
- [206] Lake Shore 7500/9500 Series Hall System User's Manual (Appendix A: Hall Effect Measurements). Lake Shore Cryotronics, Inc., 2004.
- [207] R. CHWANG, B. J. SMITH, C. R. CROWELL. Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement. *Solid-State Electronics* 17 (12): S. 1217–1227, 1974.
- [208] M. V. HOHMANN, A. WACHAU, A. KLEIN. *In situ* Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. *Solid State Ionics* 262: S. 636–639, 2014.
- [209] M. V. HOHMANN, P. ÁGOSTON, A. WACHAU, T. J. M. BAYER, J. BRÖTZ, K. ALBE, A. KLEIN. Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics. *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (33): S. 334 203, 2011.
- [210] N. NADAUD, N. LEQUEUX, M. NANOT, J. JOVÉ, T. ROISNEL. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry* 135 (1): S. 140–148, 1998.
- [211] B.-R. HUANG, J.-C. LIN. Core-shell structure of zinc oxide/indium oxide nanorod based hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 174: S. 389–393, 2012.
- [212] W. G. HAINES, R. H. BUBE. Effects of heat treatment on the optical and electrical properties of indium-tin oxide films. *Journal of Applied Physics* 49 (1): S. 304–307, 1978.
- [213] K. KATO, H. OMOTO, T. TOMIOKA, A. TAKAMATSU. Changes in electrical and structural properties of indium oxide thin films through post-deposition annealing. *Thin Solid Films* 520 (1): S. 110–116, 2011.
- [214] M. HIGUCHI, S. UEKUSA, R. NAKANO, K. YOKOGAWA. Postdeposition Annealing Influence on Sputtered Indium Tin Oxide Film Characteristics. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* 33 (1A): S. 302–306, 1994.
- [215] Y. SATO, R. TOKUMARU, E. NISHIMURA, P. K. SONG, Y. SHIGESATO, K. UTSUMI, H. IIGUSA. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive In_2O_3 – SnO_2 films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23 (4): S. 1167–1172, 2005.

-
- [216] H. E. SWANSON, N. T. GILFRICH, G. M. UGRINIC. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Volume 5. Data for 45 Inorganic Substances. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1955.
- [217] T. SASABAYASHI, N. ITO, E. NISHIMURA, M. KON, P. K. SONG, K. UTSUMI, A. KAIJO, Y. SHIGESATO. Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 445 (2): S. 219–223, 2003.
- [218] K. SASAKI. Phase equilibria, electrical conductivity, and electrochemical properties of $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$. Doktorarbeit, Department of Materials, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zürich, 1993.
- [219] J. H. W. DE WIT. The High Temperature Behavior of In_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 13 (3): S. 192–200, 1975.
- [220] L. J. GAUCKLER, K. SASAKI. Ionic and electronic conductivities of homogeneous and heterogeneous materials in the system $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics* 75: S. 203–210, 1995.
- [221] N. YAMADA, I. YASUI, Y. SHIGESATO, H. LI, Y. UJIHIRA, K. NOMURA. Donor compensation and carrier-transport mechanisms in tin-doped In_2O_3 films studied by means of conversion electron ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy and Hall effect measurements. *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (Part 1, No. 7A): S. 4158–4163, 2000.
- [222] T. O. MASON, G. B. GONZÁLEZ, J.-H. HWANG, D. R. KAMMLER. Point defects and related properties of highly co-doped bixbyite In_2O_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (11): S. 2183–2189, 2003.
- [223] P. ÁGOSTON, C. KÖRBER, A. KLEIN, M. J. PUSKA, R. M. NIEMINEN, K. ALBE. Limits for n-type doping in In_2O_3 and SnO_2 : A theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology. *Journal of Applied Physics* 108 (5): S. 053 511, 2010.
- [224] H. OHTA, M. ORITA, M. HIRANO, H. HOSONO. Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yttria-stabilized zirconia. *Journal of Applied Physics* 91 (6): S. 3547–3550, 2002.
- [225] T. NOLL. Elektrische und optische Charakterisierung von Zinn-dotiertem Indiumoxid. Bachelorarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [226] H. F. WARDENGA. Characterization of tin doped indium oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering. Forschungspraktikum, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [227] J. R. LINDEMUTH Lake Shore Cryotronics, Inc. An Introduction to AC Field Hall Effect Measurements, abgerufen am 17.06.2014.
URL www.lakeshore.com/Documents/ACField_AppNote_h.pdf

-
- [228] J. R. LINDEMUTH Lake Shore Cryotronics, Inc. Hall mobility measurement of solar cell material - What new processes can be used to determine carrier concentration, carrier type, and the mobility of materials?, abgerufen am 17.06.2014.
URL www.lakeshore.com/Documents/Hall-mobility-measurement-of-solar-cell-material_MagneticsTechIntl.pdf
- [229] K. UTSUMI, H. IGUSA, R. TOKUMARU, P. K. SONG, Y. SHIGESATO. Study on In_2O_3 - SnO_2 transparent and conductive films prepared by d.c. sputtering using high density ceramic targets. *Thin Solid Films* 445 (2): S. 229–234, 2003.
- [230] J. M. DEKKERS. Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition. Doktorarbeit, Inorganic Materials Science department at the Faculty of Science and Technology and the MESA⁺ Institute for Nanotechnology, University of Twente, 2007.
- [231] O. BIERWAGEN, J. S. SPECK. High electron mobility In_2O_3 (001) and (111) thin films with nondegenerate electron concentration. *Applied Physics Letters* 97 (7): S. 072 103, 2010.
- [232] L. NAGARAJAN, R. A. DE SOUZA, D. SAMUELIS, I. VALOV, A. BÖRGER, J. JANEK, K.-D. BECKER, P. C. SCHMIDT, M. MARTIN. A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide. *Nature Materials* 7 (5): S. 391–398, 2008.
- [233] A. GUPTA, P. GUPTA, V. K. SRIVASTAVA. Annealing effects in indium oxide films prepared by reactive evaporation. *Thin Solid Films* 123 (4): S. 325–331, 1985.
- [234] L. J. MENG, M. P. DOS SANTOS. Structure effect on electrical properties of ITO films prepared by RF reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 289 (1–2): S. 65–69, 1996.
- [235] C. V. R. VASANT KUMAR, A. MANSINGH. Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics* 65 (3): S. 1270–1280, 1989.
- [236] D. J. YOU, S. K. CHOI, H. S. HAN, J. S. LEE, C. B. LIM. Effect of the deposition geometry on the electrical properties within Tin-doped indium oxide film deposited under a given RF magnetron sputtering condition. *Thin Solid Films* 401 (1–2): S. 229–234, 2001.
- [237] C. MAY, J. STRÜMPFEL. ITO coating by reactive magnetron sputtering – comparison of properties from DC and MF processing. *Thin Solid Films* 351 (1–2): S. 48–52, 1999.
- [238] H. TANIGUCHI, T. USHIRO, Y. OKAMOTO, Y. AKAGI, M. KOBAYASHI. Influence of Preferred Orientation in Indium Tin Oxide. *MRS Proceedings* 280: S. 523, 1992.
- [239] H. STEFFES, C. IMAWAN, F. SOLZBACHER, E. OBERMEIER. Fabrication parameters and NO_2 sensitivity of reactively RF-sputtered In_2O_3 thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 68 (1–3): S. 249–253, 2000.
- [240] K. H. L. ZHANG, V. K. LAZAROV, T. D. VEAL, F. E. OROPEZA, C. F. McCONVILLE, R. G. EGDELL, A. WALSH. Thickness dependence of the strain, band gap and transport properties of epitaxial In_2O_3 thin films grown on Y-stabilised ZrO_2 (111). *Journal of Physics: Condensed*

Matter 23 (33): S. 334–211, 2011.

- [241] P. THILAKAN, J. KUMAR. Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films. *Vacuum* 48 (5): S. 463–466, 1997.
- [242] A. WALSH, C. R. A. CATLOW, K. H. L. ZHANG, R. G. EGDELL. Control of the band-gap states of metal oxides by the application of epitaxial strain: The case of indium oxide. *Physical Review B* 83 (16): S. 161–202, 2011.
- [243] K. H. MÜLLER. Role of Incident Kinetic-Energy of Adatoms in Thin-Film Growth. *Surface Science* 184 (1–2): S. L375–L382, 1987.
- [244] R. W. HOFFMAN. Stresses in Thin-Films – Relevance of Grain-Boundaries and Impurities. *Thin Solid Films* 34 (2): S. 185–190, 1976.
- [245] H. WINDISCHMANN. Intrinsic Stress in Sputtered Thin-Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A – Vacuum Surfaces and Films* 9 (4): S. 2431–2436, 1991.
- [246] H. WINDISCHMANN. Intrinsic Stress in Sputter-Deposited Thin-Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (6): S. 547–596, 1992.
- [247] W. D. NIX. Mechanical-Properties of Thin-Films. *Metallurgical Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science* 20 (11): S. 2217–2245, 1989.
- [248] L. LUTTEROTTI, D. CHATEIGNER, S. FERRARI, J. RICOTE. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films* 450 (1): S. 34–41, 2004.
- [249] L. LUTTEROTTI. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B – Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (3–4): S. 334–340, 2010.
- [250] M. BIRKHOLZ. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. 1. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [251] A. WALSH, A. A. SOKOL, C. R. A. CATLOW. Free energy of defect formation: Thermodynamics of anion Frenkel pairs in indium oxide. *Physical Review B* 83 (22): S. 224–105, 2011.
- [252] R. ROY, D. K. AGRAWAL, H. A. MCKINSTRY. Very Low Thermal Expansion Coefficient Materials. *Annual Review of Materials Science* 19 (1): S. 59–81, 1989.
- [253] T. J. VINK, W. WALRAVE, J. L. C. DAAMS, P. C. BAARSLAG, J. E. A. M. VAN DEN MEERAKKER. On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure. *Thin Solid Films* 266 (2): S. 145–151, 1995.
- [254] D. MERGEL, M. SCHENKEL, M. GHEBRE, M. SULKOWSKI. Structural and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films prepared by radio-frequency sputtering. *Thin Solid Films* 392 (1): S. 91–97, 2001.
- [255] S. BHAGWAT, R. P. HOWSON. Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films. *Surface and Coatings Technology* 111 (2–3):

S. 163–171, 1999.

- [256] E. J. TARSA, J. H. ENGLISH, J. S. SPECK. Pulsed laser deposition of oriented In_2O_3 on (001) InAs, MgO and yttria-stabilized zirconia. *Applied Physics Letters* 62 (19): S. 2332–2334, 1993.
- [257] H. SIEBER, S. SENZ, D. HESSE. Crystallographic orientation and morphology of epitaxial In_2O_3 thin films grown on MgO(001) single crystal substrates. *Thin Solid Films* 303 (1–2): S. 216–221, 1997.
- [258] L. Y. KONG, J. MA, C. N. LUAN, Z. ZHU, Q. Q. YU. Domain structure and optical property of epitaxial indium oxide film deposited on MgO(100) substrate. *Surface Science* 605 (9–10): S. 977–981, 2011.
- [259] M. HOHMANN. Herstellung und Charakterisierung epitaktischer Indiumoxid-Schichten und Zinn-dotierter Indiumoxid-Schichten. Diplomarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [260] Y. S. JUNG, S. S. LEE. Development of indium tin oxide film texture during DC magnetron sputtering deposition. *Journal of Crystal Growth* 259 (4): S. 343–351, 2003.
- [261] Y. SHIGESATO, D. C. PAINE. A Microstructural Study of Low-Resistivity Tin-Doped Indium Oxide Prepared by d.c. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 238 (1): S. 44–50, 1994.
- [262] J. LU, A. HULTÅKER, G. A. NIKLASSON, C. G. GRANQVIST, E. OLSSON. Microstructure of sputter deposited tin doped indium oxide films with silver additive. *Thin Solid Films* 479 (1–2): S. 107–112, 2005.
- [263] M. HOHEISEL, A. MITWALSKY, C. MROTZEK. Microstructure and Etching Properties of Sputtered Indium-Tin Oxide (ITO). *physica status solidi (a)* 123 (2): S. 461–472, 1991.
- [264] O. BECKER, K. BANGE. Ultramicrotomy: an alternative cross section preparation for oxidic thin films on glass. *Ultramicroscopy* 52 (1): S. 73–84, 1993.
- [265] S. DIPLAS, A. ULYASHIN, K. MAKNYIS, A. E. GUNNAES, S. JØRGENSEN, D. WRIGHT, J. F. WATTS, A. OLSEN, T. G. FINSTAD. On the processing-structure-property relationship of ITO layers deposited on crystalline and amorphous Si. *Thin Solid Films* 515 (24): S. 8539–8543, 2007.
- [266] A. K. KULKARNI, K. H. SCHULZ, T. S. LIM, M. KHAN. Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates. *Thin Solid Films* 308: S. 1–7, 1997.
- [267] D. VAUFREY, M. BEN KHALIFA, J. TARDY, C. GHICA, M. G. BLANCHIN, C. SANDU, J. A. ROGER. ITO-on-top organic light-emitting devices: a correlated study of opto-electronic and structural characteristics. *Semiconductor Science and Technology* 18 (4): S. 253–260, 2003.
- [268] A. BIKOWSKI, T. WELZEL, K. ELLMER. The impact of negative oxygen ion bombardment on electronic and structural properties of magnetron sputtered ZnO:Al films. *Applied Physics Letters* 102 (24): S. 242 106, 2013.

-
- [269] M. NIE, T. METE, K. ELLMER. Morphology and structure evolution of tin-doped indium oxide thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering: The role of the sputtering atmosphere. *Journal of Applied Physics* 115 (15): S. 154 905, 2014.
- [270] M. HIGUCHI, S. UEKUSA, R. NAKANO, K. YOKOGAWA. Micrograin structure influence on electrical characteristics of sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics* 74 (11): S. 6710–6713, 1993.
- [271] W. D. KINGERY. Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I, Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential. *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1): S. 1–8, 1974.
- [272] J. H. LEE. Effects of substrate temperature on electrical and optical properties ITO films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Journal of Electroceramics* 23 (2–4): S. 554–558, 2009.
- [273] M. J. CHUANG, H. F. HUANG, C. H. WEN, A. K. CHU. On the structure and surface chemical composition of indium-tin oxide films prepared by long-throw magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 518 (8): S. 2290–2294, 2010.
- [274] J. HOTOVY, J. HÜPKES, W. BÖTTLER, E. MARINS, L. SPIESS, T. KUPS, V. SMIRNOV, I. HOTOVY, J. KOVÁČ. Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties. *Applied Surface Science* 269: S. 81–87, 2013.
- [275] R. N. JOSHI, V. P. SINGH, J. C. MCCLURE. Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 257 (1): S. 32–35, 1995.
- [276] N. KIKUCHI, E. KUSANO, H. NANTO, A. KINBARA, H. HOSONO. Phonon scattering in electron transport phenomena of ITO films. *Vacuum* 59 (2–3): S. 492–499, 2000.
- [277] J. SZCZYRBOWSKI, K. SCHMALZBAUER, H. HOFFMANN. Optical properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ films in the transparent and plasma reflection region. *Thin Solid Films* 137 (2): S. 169–183, 1986.
- [278] W.-F. WU, B.-S. CHIOU. Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films. *Semiconductor Science and Technology* 11 (2): S. 196–202, 1996.
- [279] P. ÁGOSTON, K. ALBE. Thermodynamic stability, stoichiometry, and electronic structure of bcc- In_2O_3 surfaces. *Physical Review B* 84 (4): S. 045 311, 2011.
- [280] O. BIERWAGEN, J. S. SPECK. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of Sn-doped $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ incorporation, structural changes, doping limits, and compensation. *physica status solidi (a)* 211 (1): S. 48–53, 2014.
- [281] T. A. GESSERT, J. BURST, X. LI, M. SCOTT, T. J. COUTTS. Advantages of transparent conducting oxide thin films with controlled permittivity for thin film photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films* 519 (21): S. 7146–7148, 2011.

-
- [282] D. Y. CHO, K. B. CHUNG, S. I. NA, H. K. KIM. Effect of Zr doping power on the electrical, optical and structural properties of In–Zr–O anodes for P3HT: PCBM thin-film organic solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (29): S. 295 305, 2013.
- [283] T. A. GESSERT, Y. YOSHIDA, C. C. FESENMAIER, T. J. COUTTS. Sputtered In₂O₃ and ITO thin films containing zirconium. *Journal of Applied Physics* 105 (8): S. 083 547, 2009.
- [284] J. E. MEDVEDEVA. Magnetically mediated transparent conductors: In₂O₃ doped with Mo. *Physical Review Letters* 97 (8): S. 086 401, 2006.
- [285] Y. YOSHIDA, D. M. WOOD, T. A. GESSERT, T. J. COUTTS. High-mobility, sputtered films of indium oxide doped with molybdenum. *Applied Physics Letters* 84 (12): S. 2097–2099, 2004.
- [286] T. J. COUTTS, D. L. YOUNG, X. LI. Characterization of transparent conducting oxides. *Mrs Bulletin* 25 (8): S. 58–65, 2000.
- [287] D. P. THOMPSON, A. M. DICKINS, J. S. THORP. The dielectric properties of zirconia. *Journal of Materials Science* 27 (8): S. 2267–2271, 1992.
- [288] D. R. LIDE (Herausgeber). CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [289] S. ISHIBASHI, Y. HIGUCHI, Y. OTA, K. NAKAMURA. Low resistivity indium tin oxide transparent conductive films. I. Effect of introducing H₂O gas or H₂ gas during direct current magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8 (3): S. 1399–1402, 1990.
- [290] M. ANDO, M. TAKABATAKE, E. NISHIMURA, F. LEBLANC, K. ONISAWA, T. MINEMURA. Roles of bonded hydrogens and oxygen vacancies on crystallization of hydrogenated amorphous indium tin oxide (a-ITO:H) films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 198–200 (1): S. 28–32, 1996.
- [291] T. KOIDA, H. SHIBATA, M. KONDO, K. TSUTSUMI, A. SAKAGUCHI, M. SUZUKI, H. FUJIWARA. Correlation between oxygen stoichiometry, structure, and opto-electrical properties in amorphous In₂O₃:H films. *Journal of Applied Physics* 111 (6): S. 063 721, 2012.
- [292] C. DONLEY, D. DUNPHY, D. PAINE, C. CARTER, K. NEBESNY, P. LEE, D. ALLOWAY, N. R. ARMSTRONG. Characterization of Indium-Tin Oxide Interfaces Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Redox Processes of a Chemisorbed Probe Molecule: Effect of Surface Pre-treatment Conditions. *Langmuir* 18 (2): S. 450–457, 2002.
- [293] S. LUO, S. KOHIKI, K. OKADA, A. KOHNO, T. TAJIRI, M. ARAI, S. ISHII, D. SEKIBA, M. MITOME, F. SHOJI. Effects of Hydrogen in Working Gas on Valence States of Oxygen in Sputter-Deposited Indium Tin Oxide Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (3): S. 663–668, 2010.
- [294] T. KOIDA, M. KONDO, K. TSUTSUMI, A. SAKAGUCHI, M. SUZUKI, H. FUJIWARA. Hydrogen-doped In₂O₃ transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method.

Journal of Applied Physics 107 (3): S. 033 514, 2010.

- [295] H. HOSONO, N. KIKUCHI, N. UEDA, H. KAWAZOE. Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples. *Journal of Non-Crystalline Solids* 198–200 (1): S. 165–169, 1996.
- [296] J. ROBERTSON. Physics of amorphous conducting oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (19–25): S. 2791–2795, 2008.
- [297] A. ROGOZIN, N. SHEVCHENKO, M. VINNICHENKO, F. PROKERT, V. CANTELLI, A. KOLITSCH, W. MÖLLER. Real-time evolution of the indium tin oxide film properties and structure during annealing in vacuum. *Applied Physics Letters* 85 (2): S. 212–214, 2004.
- [298] J. R. BELLINGHAM, W. A. PHILLIPS, C. J. ADKINS. Amorphous indium oxide. *Thin Solid Films* 195 (1–2): S. 23–32, 1991.
- [299] H. MORIKAWA, M. FUJITA. Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films* 359 (1): S. 61–67, 2000.
- [300] A. ROGOZIN, M. VINNICHENKO, N. SHEVCHENKO, U. KREISSIG, A. KOLITSCH, W. MÖLLER. Real-time evolution of electrical properties and structure of indium oxide and indium tin oxide during crystallization. *Scripta Materialia* 60 (4): S. 199–202, 2009.
- [301] B.-Y. OH, M.-C. JEONG, D.-S. KIM, W. LEE, J.-M. MYOUNG. Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere. *Journal of Crystal Growth* 281 (2–4): S. 475–480, 2005.
- [302] K. F. HUANG, T. M. UEN, Y. S. GOU, C. R. HUANG, H. C. YANG. Temperature-Dependence of Transport-Properties of Evaporated Indium Tin Oxide-Films. *Thin Solid Films* 148 (1): S. 7–15, 1987.
- [303] V. SCHERER, C. JANOWITZ, A. KRAPP, H. DWELK, D. BRAUN, R. MANZKE. Transport and angular resolved photoemission measurements of the electronic properties of In_2O_3 bulk single crystals. *Applied Physics Letters* 100 (21): S. 212 108, 2012.
- [304] D. ZHANG, H. MA. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxides. *Applied Physics A – Materials Science & Processing* 62 (5): S. 487–492, 1996.
- [305] J. E. MORRIS, M. I. RIDGE, C. A. BISHOP, R. P. HOWSON. Temperature dependence of Hall mobility in indium-tin oxide thin films. *Journal of Applied Physics* 51 (3): S. 1847–1849, 1980.
- [306] A. BIKOWSKI, K. ELLMER. A comparative study of electronic and structural properties of polycrystalline and epitaxial magnetron-sputtered ZnO:Al and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$:Al Films – Origin of the grain barrier traps. *Journal of Applied Physics* 114 (6): S. 063 709, 2013.
- [307] R. L. PETRITZ. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface. *Physical Review* 110 (6): S. 1254–1262, 1958.

-
- [308] R. K. GUPTA, K. GHOSH, S. R. MISHRA, P. K. KAHOL. Structural, optical and electrical characterization of highly conducting Mo-doped In_2O_3 thin films. *Applied Surface Science* 254 (13): S. 4018–4023, 2008.
- [309] H. KIM, C. M. GILMORE, A. PIQUÉ, J. S. HORWITZ, H. MATTOUSSI, H. MURATA, Z. H. KAFABI, D. B. CHRISEY. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics* 86 (11): S. 6451–6461, 1999.
- [310] H.-C. LEE, O. OK PARK. Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering. *Vacuum* 75 (3): S. 275–282, 2004.
- [311] G. REY, C. TERNON, M. MODREANU, X. MESCOT, V. CONSONNI, D. BELLET. Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO_2 thin films. *Journal of Applied Physics* 114 (18): S. 183 713, 2013.
- [312] R. WASER, R. HAGENBECK. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. *Acta Materialia* 48 (4): S. 797–825, 2000.
- [313] B. HÖFFLING, A. SCHLEIFE, C. RÖDL, F. BECHSTEDT. Band discontinuities at Si-TCO interfaces from quasiparticle calculations: Comparison of two alignment approaches. *Physical Review B* 85 (3): S. 035 305, 2012.
- [314] Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, S. ZAFEIRATOS, M. HÄVECKER, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLÖGL. Surface potential changes of semiconducting oxides monitored by high-pressure photoelectron spectroscopy: Importance of electron concentration at the surface. *Solid State Ionics* 177 (35–36): S. 3123–3127, 2006.
- [315] H. LÜTH. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. 5. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [316] J. ROBERTSON. Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31 (5): S. 050 821, 2013.
- [317] P. TASKER. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12 (22): S. 4977– 4784, 1979.
- [318] J. BARDEEN. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review* 71 (10): S. 717–727, 1947.
- [319] D. BRAUN, V. SCHERER, C. JANOWITZ, Z. GALAZKA, R. FORNARI, R. MANZKE. In-gap states of In_2O_3 single crystals investigated by scanning tunneling spectroscopy. *physica status solidi (a)* 211 (1): S. 59–65, 2014.
- [320] E. SCHÖLL. Lowering of grain-boundary barrier heights by grain curvature. *Journal of Applied Physics* 60 (4): S. 1434–1439, 1986.
- [321] Y. KAJIKAWA, K. OKAMURA, Y. INOKO, H. MIZUKI. Analysis of temperature dependence of electrical conductivity in degenerate n-type polycrystalline InAsP films in an energy-filtering model with potential fluctuations at grain boundaries. *Journal of Applied Physics* 112 (12): S. 123 712, 2012.

-
- [322] H. FUJIWARA, M. KONDO. Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In₂O₃:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Physical Review B* 71 (7): S. 075 109, 2005.
- [323] J. C. FISHER, I. GIAEVER. Tunneling Through Thin Insulating Layers. *Journal of Applied Physics* 32 (2): S. 172–177, 1961.
- [324] R. HOLM. The Electric Tunnel Effect across Thin Insulator Films in Contacts. *Journal of Applied Physics* 22 (5): S. 569–574, 1951.
- [325] Y. SHIGESATO, Y. HAYASHI, T. HARANO. Doping mechanisms of tin-doped indium oxide films. *Applied Physics Letters* 61 (1): S. 73–75, 1992.
- [326] C. H. SEAGER, D. S. GINLEY. Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon. *Applied Physics Letters* 34 (5): S. 337–340, 1979.
- [327] E. CARTIER, J. H. STATHIS, D. A. BUCHANAN. Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO₂ interface by atomic hydrogen. *Applied Physics Letters* 63 (11): S. 1510–1512, 1993.
- [328] S. H. KESHMIRI, M. REZAEI-ROKNABADI, S. ASHOK. A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. *Thin Solid Films* 413 (1–2): S. 167–170, 2002.
- [329] Z. GALAZKA, R. UECKER, K. IRMSCHER, D. SCHULZ, D. KLIMM, M. ALBRECHT, M. PIETSCH, S. GANSCHOW, A. KWASNIEWSKI, R. FORNARI. Melt growth, characterization and properties of bulk In₂O₃ single crystals. *Journal of Crystal Growth* 362: S. 349–352, 2013.
- [330] D.-J. KIM. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide (M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society* 72 (8): S. 1415–1421, 1989.

Anhang

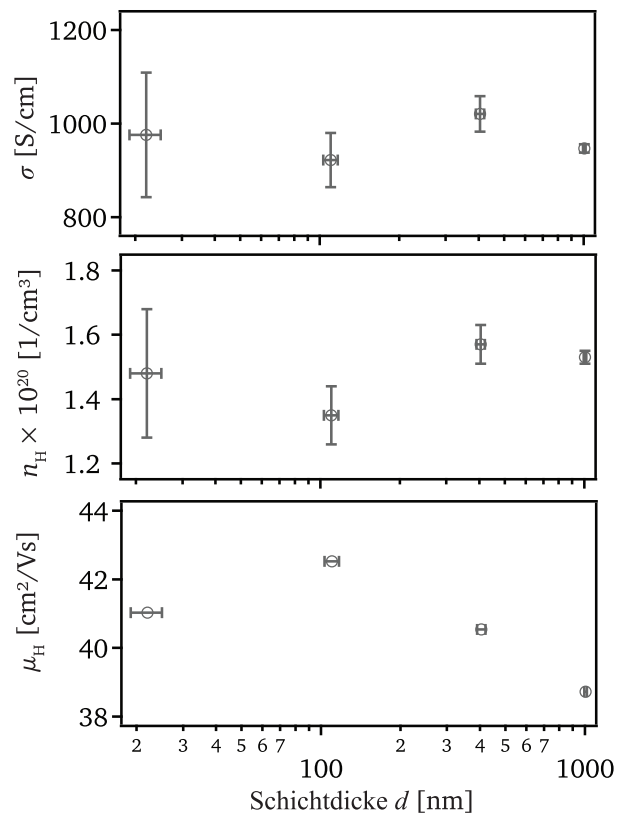


Abbildung A.1: Messung der Leitfähigkeit σ , der Ladungsträgerkonzentration n_H und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H an In_2O_3 -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die Schichten wurden unter reduzierenden Bedingungen (100 % Ar als Prozessgas) bei 400 °C abgeschieden.

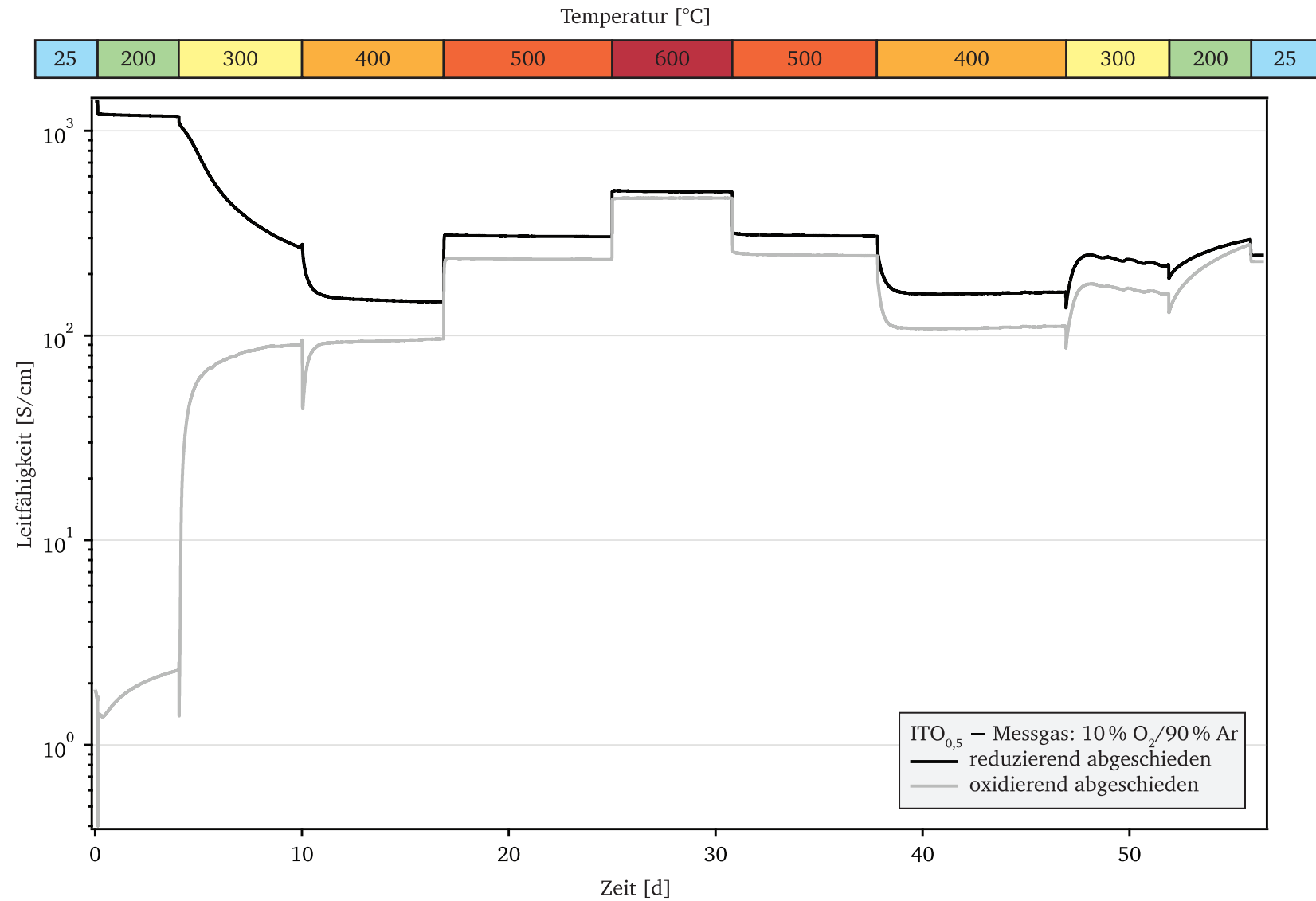


Abbildung A.2: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an undotierten ITO_{0,5}-Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C (Messgaszusammensetzung: 10 % O₂/90 % Ar).

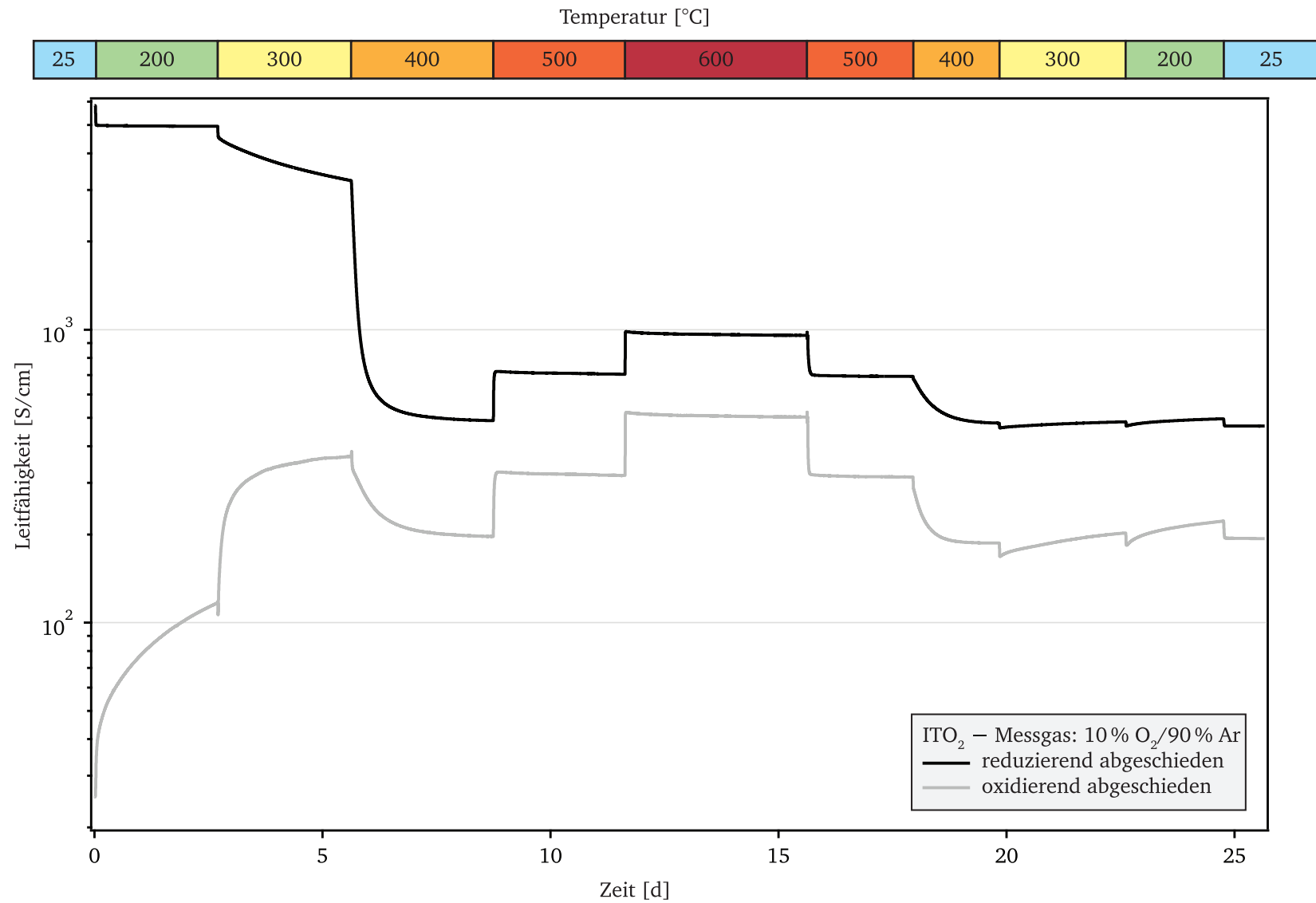


Abbildung A.3: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO₂-Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C (Messgaszusammensetzung: 10 % O₂/90 % Ar).

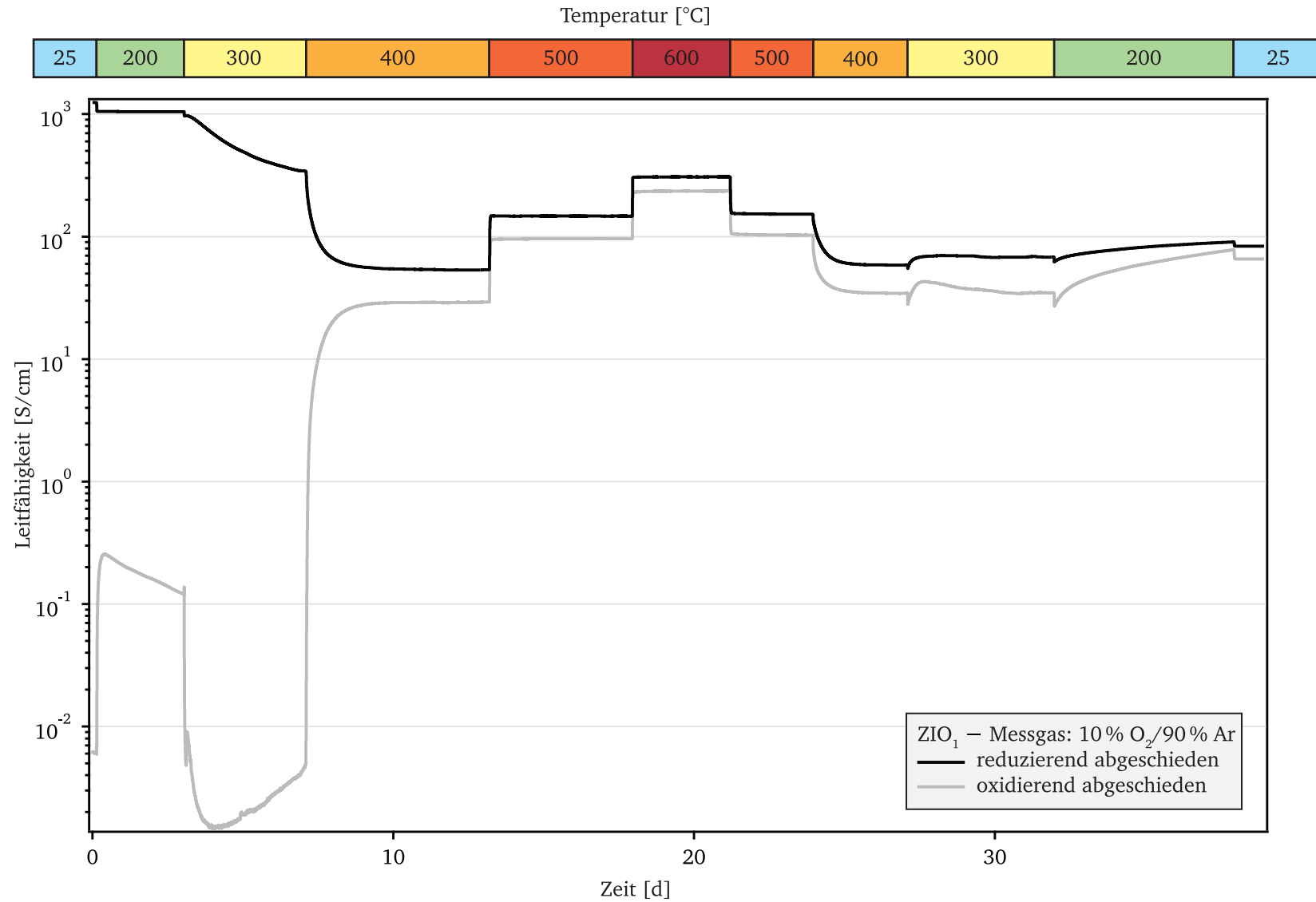


Abbildung A.4: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ZrO_2 -Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C (Messgaszusammensetzung: 10 % O_2 /90 % Ar).

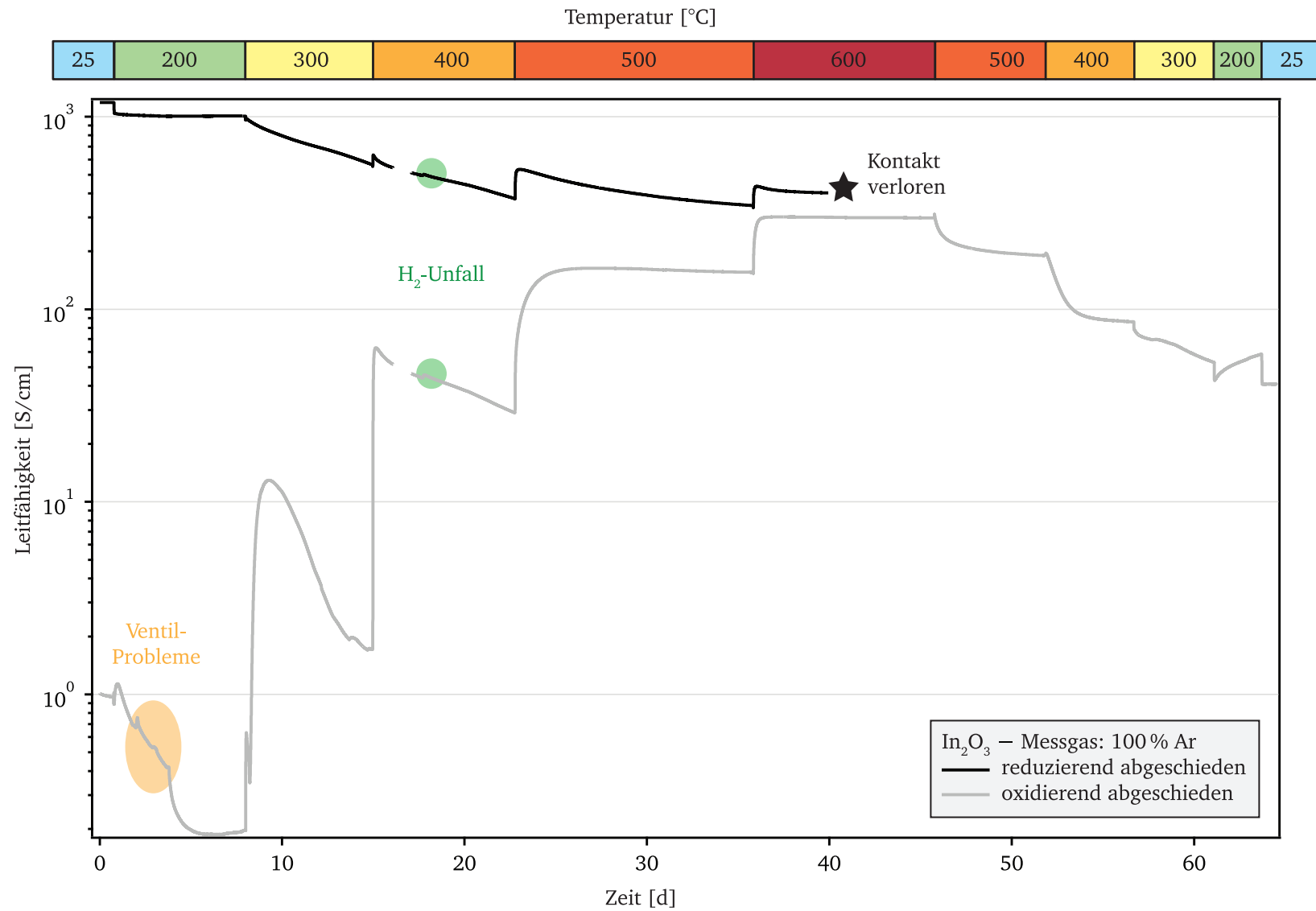


Abbildung A.5: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an In_2O_3 -Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C in reinem Argon als Messgas.

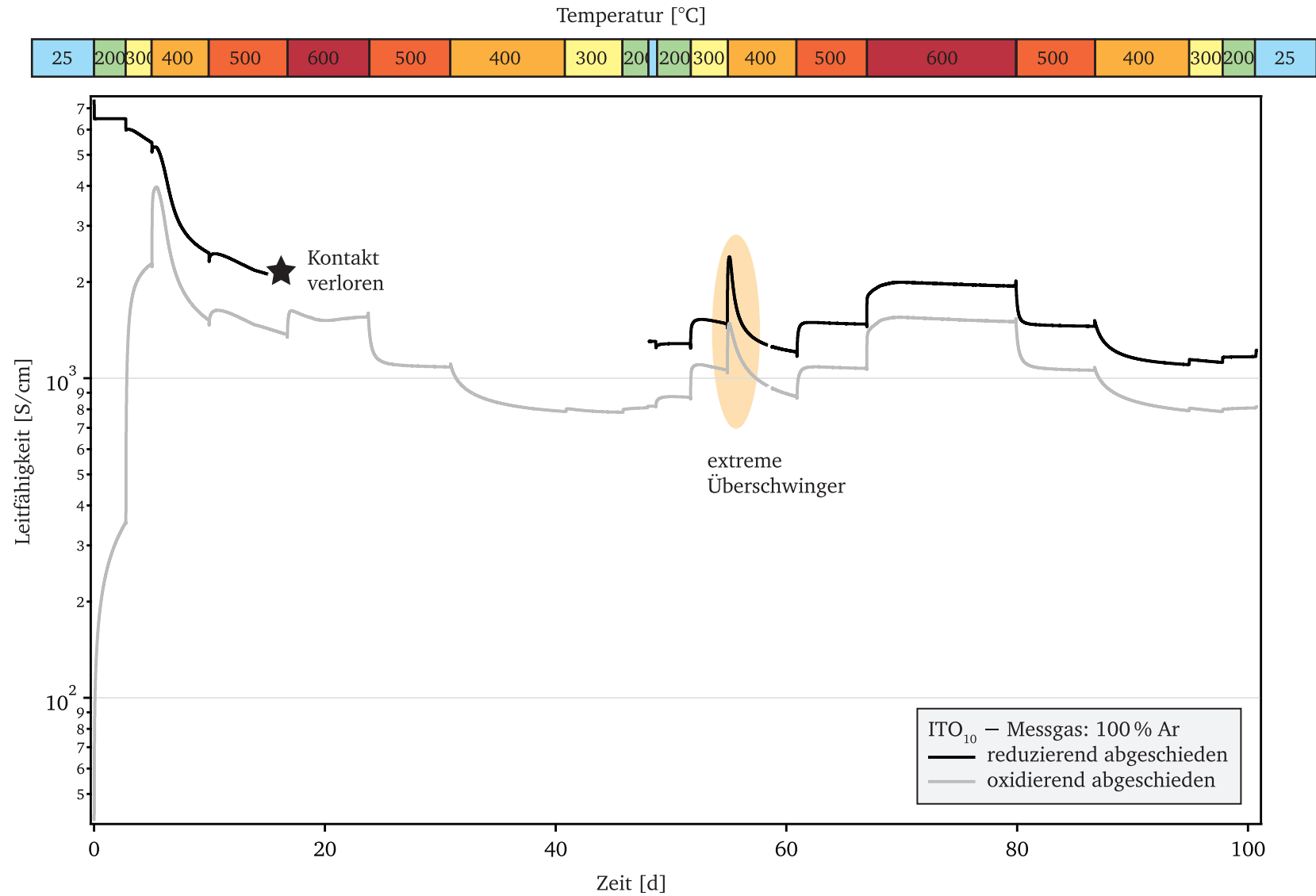


Abbildung A.6: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO₁₀-Schichten, abgeschieden unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen bei 400 °C in reinem Argon als Messgas.

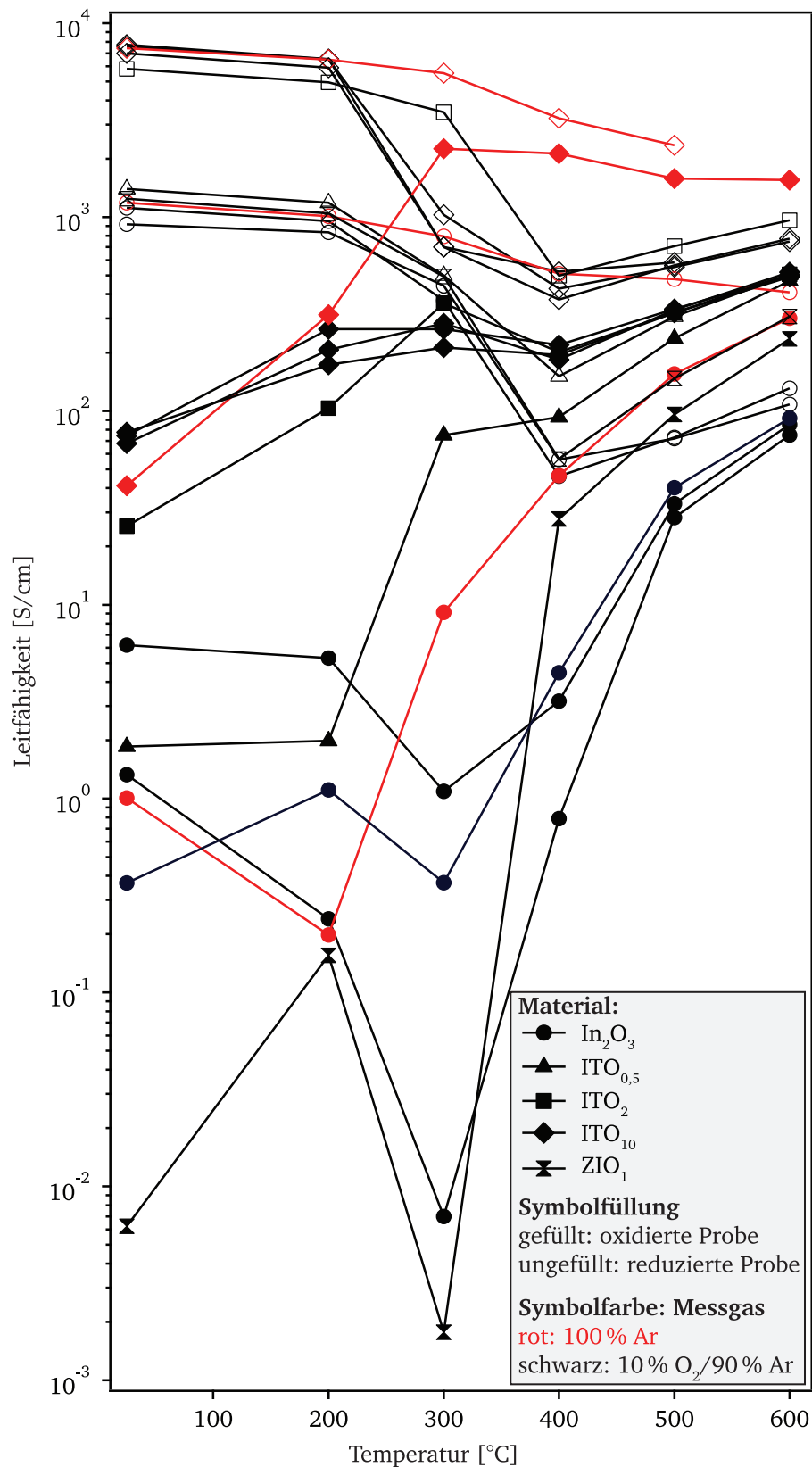


Abbildung A.7: Vergleich der Leitfähigkeiten der temperaturabhängigen Relaxationsmessungen nach 48 h Haltezeit bei der jeweilig angegebenen Temperatur. Die Daten stammen aus den reinen Leitfähigkeits- sowie aus den Hall-Effekt-Messungen. Die Messgaszusammensetzung ist farblich kodiert, die Abscheidebedingungen durch die Symbolfüllung (gefüllt: oxidiert, leer: reduziert) und das Material durch die Symbolform.

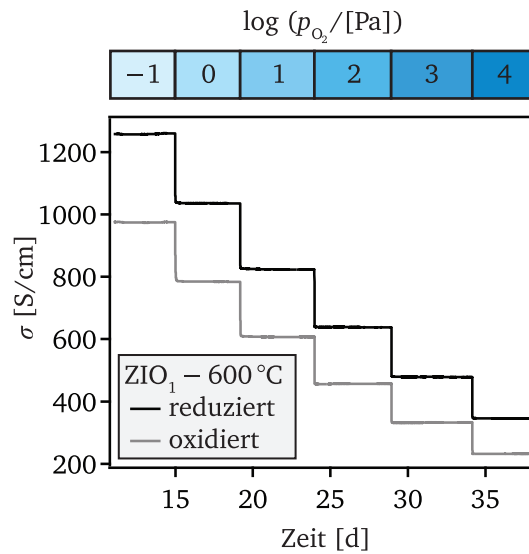


Abbildung A.8: Sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessung an reduziert und oxidiert abgeschiedenem ZIO_1 . Der Sauerstoffpartialdruck ist in Balkenform angegeben. Die Messung erfolgte bei 600 °C.

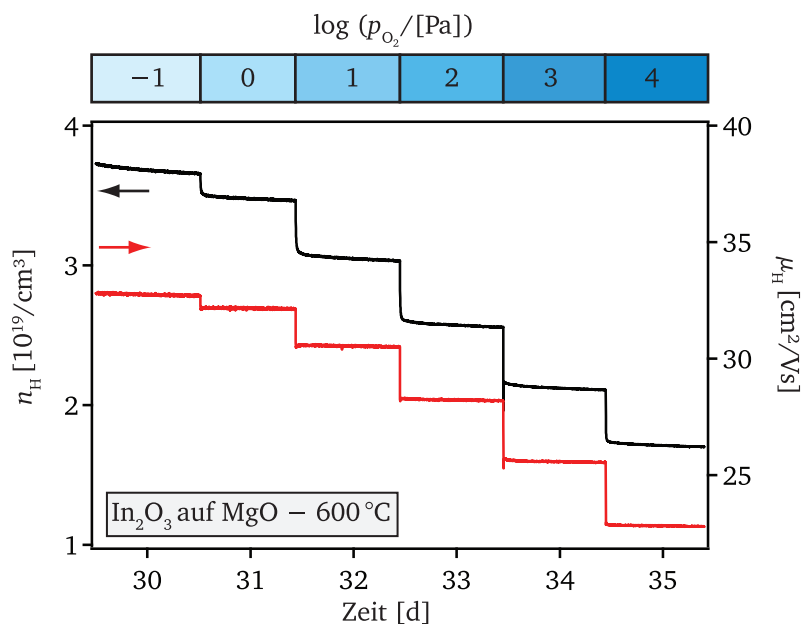


Abbildung A.9: Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an auf [001]-orientierten MgO -Einkristallen unter oxidierenden Bedingungen abgeschiedenem In_2O_3 . Die Messung erfolgte bei 600 °C, der Sauerstoffpartialdruck ist oberhalb balkenförmig angezeigt.

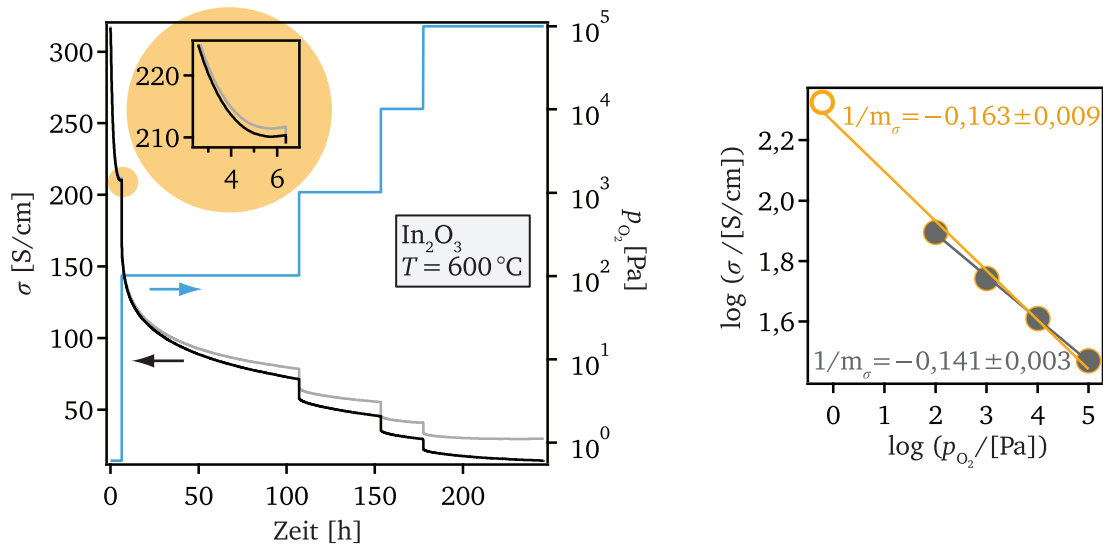


Abbildung A.10: Leitfähigkeitsrelaxationsmessung einer auf MgO gewachsenen In_2O_3 -Schicht. Gemessen wurde bei 600°C unter Atmosphärendruck von Körper an der Northwestern University (Evanston, USA) in der Arbeitsgruppe von T. O. Mason [19, 27]. Rechts ist das zugehörige Brouwer-Diagramm aus den Drift-korrigierten stationären Leitfähigkeiten gezeigt. Die Steigung wurde einmal unter Berücksichtigung und einmal unter Vernachlässigung des Messpunktes bei $\approx 10^0$ Pa bestimmt, da bei dem zugehörigen Messschritt kein stationäres Gleichgewicht der Leitfähigkeit vorlag (siehe orangefarbener Ausschnitt).

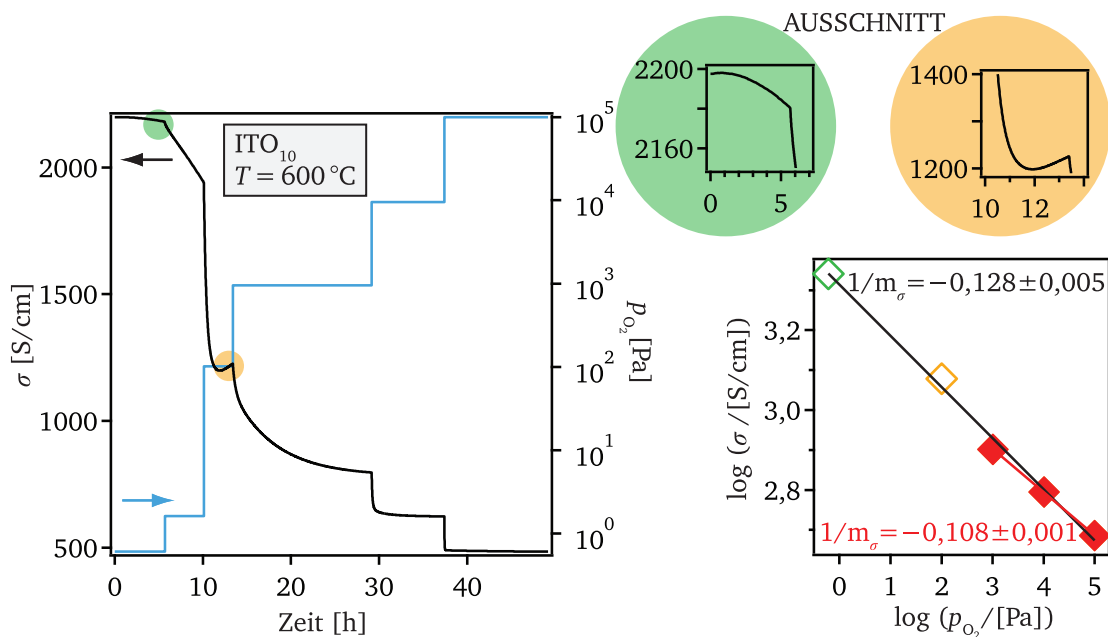


Abbildung A.11: Leitfähigkeitsrelaxationsmessung einer auf MgO gewachsenen ITO_{10} -Schicht. Gemessen wurde bei 600°C unter Atmosphärendruck von Körper an der Northwestern University (Evanston, USA) in der Arbeitsgruppe von T. O. Mason [19, 27]. Rechts ist das zugehörige Brouwer-Diagramm aus den stationären Leitfähigkeiten gezeigt. Die Steigung wurde einmal unter Berücksichtigung und einmal unter Vernachlässigung der Messpunkte bei $\approx 10^0$ und 10^2 Pa bestimmt, da bei den zugehörigen Messschritten kein stationäres Gleichgewicht der Leitfähigkeit vorlag (siehe grün- und orangefarbener Ausschnitt).



Abbildungsverzeichnis

2.1	Grundlegende Halbleitereigenschaften	8
2.2	Defektbildungsenthalpien als Funktion des Fermi-niveaus	11
2.3	Energiebanddiagramm, Ladungsdichteverteilung und Verlauf des elektrischen Feldes an einer Halbleitergrenzfläche mit Grenzflächenzuständen	14
3.1	Bixbyit-Struktur von In_2O_3	17
3.2	Bandstruktur und Temperaturabhängigkeit der Energiebandlücke	18
3.3	Berechnete Defektbildungsenergien	21
3.4	Berechnetes Brouwer-Diagramm für ITO	24
3.5	H-Defektbildungsenthalpien für klassische Halbleiter und TCOs	27
3.6	Berechnete Diffusionskoeffizienten für die Selbstdiffusion von Sauerstoff	31
3.7	Schematische Darstellung der Migrationsbarrieren	32
3.8	Das chemische Potential von Sauerstoff	33
4.1	Übersicht der Streumechanismen	36
4.2	In_2O_3 -Einkristallladungsträgerbeweglichkeit	40
4.3	Literaturübersicht zu Hall-Parametern	42
4.4	Schichtmorphologie und Einfluss der mittleren freien Weglänge auf korngrenzbedingte Streuprozesse	43
4.5	Schematische Darstellung des Seto-Modells	45
4.6	Berechnete Korngrenzbarriere nach dem Seto-Modell und nach Baccaranis Erweiterung	47
5.1	Aufbau einer Magnetron-Kathode	54
5.2	Potentialverlauf und elementare Prozesse bei der Kathodenzerstäubung	55
5.3	Ionenenergieverteilungsfunktion der O^- -Ionen im Plasma	57
5.4	Einfluss des Targetsalters auf Schichtdicke und Leitfähigkeit	58
5.5	Schematische Darstellung des DAISY-MAT	59
6.1	Schematische Darstellung des Hall-Effekts	64
6.2	Hall-Streufaktor für In_2O_3	65
6.3	Van der Pauw-Messgeometrie	66
6.4	Steuer- und Messtechnik des Hall-Effekt-Messplatzes	69
6.5	Schematische Darstellung der Relaxationsmessplätze	70
6.6	Fotografie des Hall-Ofens	72
6.7	Fotografie des Heizelementes	73
6.8	Fotografie des Hall-Ofens in Betrieb	73

6.9	Fotografie eines Probenhalters	74
6.10	Seitenaufnahme des Probenhalters	75
7.1	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an In_2O_3 -Schichten .	82
7.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO_{10} -Schichten .	83
7.3	Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an reduziertem In_2O_3 . .	87
7.4	Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an oxidiertem In_2O_3 . . .	87
7.5	Temperaturabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an ITO_{10}	90
7.6	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Sn-Dotierkonzentration und Sn-Segregation	93
7.7	Vergleich von μ_{H} und n_{H} vor und nach der Relaxationsmessung	95
7.8	XRD-Messungen vor und nach temperaturabhängigen Relaxationsmessungen . .	96
7.9	REM-Aufnahmen geheizter In_2O_3 -Schichten	97
8.1	p_{O_2} -abhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessung an In_2O_3 und ITO_{10}	102
8.2	Brouwer-Diagramm der Leitfähigkeiten	103
8.3	Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an In_2O_3	105
8.4	Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an ITO_{10}	106
8.5	Brouwer-Diagramm der Ladungsträgerkonzentration	107
8.6	Temperaturabhängige Hall-Effekt-Messung an In_2O_3 bis 90°C	108
8.7	Einfluss der Temperatur auf die Ladungsträgerbeweglichkeit bei 600°C	108
8.8	Experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten	116
9.1	Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration (Schwerpunkt: Dotierung)	122
9.2	Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration, der Dotierung, der Substrattemperatur sowie dem Sauerstoffanteil im Prozessgas	123
9.3	Leitfähigkeit und Hall-Parameter undotierter In_2O_3 -Schichten	126
9.4	Positionsabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften	130
9.5	XRD-Messungen an In_2O_3 -Schichten – variierende Sauerstoffanteile	133
9.6	XRD-Messungen an In_2O_3 -Schichten – variierende Substrattemperatur	134
9.7	Skizze zu Druck- und Zugspannungen in Dünnschichtproben	135
9.8	XRD-Messungen an In_2O_3 -Schichten – Vergleich der Substrate Quarz und MgO .	137
9.9	AFM-Aufnahmen von In_2O_3	138
9.10	TEM-Aufnahmen epitaktischer In_2O_3 -Schichten	139
9.11	Leitfähigkeit und Hall-Parameter der ITO-Schichten	142
9.12	μ_{H} versus n_{H} für ITO und In_2O_3	145
9.13	Sn-Anteil an der Oberfläche	146
9.14	XRD-Messungen an ITO-Proben	147
9.15	AFM-Aufnahmen von ITO-Schichten	149
9.16	Leitfähigkeit und Hall-Parameter der ZIO-Schichten	152

9.17	Elektrische Eigenschaften der $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ - und $\text{ITO}_{10}\text{:H}$ -Schichten	156
9.18	XRD-Messungen an H-dotierten In_2O_3 - und ITO_{10} -Schichten	158
10.1	Temperaturabhängigkeit der Hall-Parameter des Einkristalls und Temperaturko- effizient	166
10.2	Tieftemperatur-Hall-Messungen	168
10.3	Hall-Messungen bei niedrigen Temperaturen – Rohdaten	170
10.4	Hall-Messungen bei niedrigen Temperaturen mit Fits	170
10.5	Experimentell bestimmte Korngrenzbarrieren	172
10.6	Modellskizze und Parameter für die Simulation der Korngrenzbarriere	177
10.7	Intervallhalbierungsverfahren der Korngrenzsimulation	178
10.8	Energiebanddiagramm und Energieverlauf in Abhängigkeit der Donatorkonzen- tration	180
10.9	Banddiagramme und Ladungsdichteverteilungen für verschiedene Donatorkon- zentrationen	181
10.10	Einfluss der Korngrenzfallenzustandsdichte N_{KG} auf die Barriere	184
10.11	Einfluss der Position des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} auf die Barriere	184
10.12	Einfluss der Korngröße L auf die Barriere	185
10.13	Korngrenzbarriere bei Normalverteilung der Fallenzustände	185
10.14	Alternative Definition der Korngrenzbarriere	188
10.15	Vergleich von simulierten mit gemessenen Korngrenzbarrieren	191
10.16	Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Korngrenzbarriere an einer In_2O_3 -Probe für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen	195
10.17	Vergleich der an In_2O_3 experimentell bestimmten Korngrenzbarriere mit Simu- lationen	197
10.18	Tunnelbarrierenbreiten	202
11.1	Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit	213
A.1	Schichtdickenabhängigkeit der Hall-Parameter	239
A.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an $\text{ITO}_{0,5}$ -Schichten .	240
A.3	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO_2 -Schichten . .	241
A.4	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ZIO_1 -Schichten . .	242
A.5	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an In_2O_3 -Schichten in Argon	243
A.6	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an ITO_{10} -Schichten in Argon	244
A.7	Vergleich der Leitfähigkeiten der temperaturabhängigen Relaxationsmessung nach 48 h	245
A.8	Sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsrelaxationsmessung an ZIO_1 . . .	246
A.9	Sauerstoffpartialdruckabhängige Hall-Effekt-Relaxationsmessung an auf MgO abgeschiedenem In_2O_3	246

A.10	Leitfähigkeitsrelaxationsmessung von In_2O_3 und Brouwer-Diagramm von Körper und Wachau	247
A.11	Leitfähigkeitsrelaxationsmessung von ITO und Brouwer-Diagramm von Körper und Wachau	247

Tabellenverzeichnis

3.1	Migrationsenergiebarrieren und Migrationslängen der Defektdiffusion in In_2O_3 . .	30
5.1	Targetzusammensetzungen und -abkürzungen	59
6.1	Auflistung der Messplätze mit Messmöglichkeiten	68
8.1	Auflistung der Steigungen aus den Brouwer-Diagrammen	104
8.2	Übersicht zu Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen in der Literatur	111
9.1	Auflistung theoretischer atomarer Dotieranteile und Ladungsträgerkonzentrationen sowie der maximal gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen	124
9.2	Vergleich der elektrischen Eigenschaften von auf Quarzglas und MgO gewachsenen In_2O_3 -Schichten	137
10.1	Parameter für die Simulation der Korngrenzbarrieren	179
10.2	Auflistung der Ausheizschritte der Messung der n -abhängigen Korngrenzbarriere .	194
10.3	Parameter für die Simulation der Korngrenzbarrieren einer In_2O_3 -Probe.	196



Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

M. V. HOHMANN, P. ÁGOSTON, A. WACHAU, T. J. M. BAYER, J. BRÖTZ, K. ALBE, A. KLEIN. Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics. *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (33): S. 334203, 2011.

M. H. REIN, M. V. HOHMANN, A. THØGERSEN, J. MAYANDI, A. O. HOLT, A. KLEIN, E. V. MONAKHOV. An *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of the initial stages of rf magnetron sputter deposition of indium tin oxide on p-type Si substrate. *Applied Physics Letters* 102 (2): S. 021606, 2013.

M. V. HOHMANN, A. WACHAU, A. KLEIN. *In situ* Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. *Solid State Ionics* 262: S. 636–639, 2014.

S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, S. SIOL, M. WEIDNER, M. V. HOHMANN, *et. al.* Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 8 (6): S. 571–576, 2014.

H. F. WARDENGA, M. V. FRISCHBIER, M. MORALES-MASIS, A. KLEIN. *In Situ* Hall Effect Monitoring of Vacuum Annealing of In_2O_3 :H Thin Films. *Materials* 8 (2): S. 561–574, 2015.

Konferenzbeiträge

7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics
Tokyo (Japan), 2011

– Surface Orientation Dependence of the Work Function of In_2O_3 – *Vortrag*

Material Science and Engineering

Darmstadt (Deutschland), 2012

– Orientation dependent surface potentials of In_2O_3 and ITO – *Vortrag*

4th International Symposium on Transparent Conductive Materials

Kreta (Griechenland), 2012

– Orientation dependent surface potentials of In_2O_3 and ITO – *Vortrag*

19th International Conference on Solid State Ionics

Kyoto (Japan), 2013

- In situ Hall mobility and carrier concentration relaxation measurements of ITO thin films – *Poster-Präsentation*

13th International Conference of the European Ceramic Society

Limoges (Frankreich), 2013

- In situ Hall mobility and carrier concentration relaxation measurements of ITO thin films – *Poster-Präsentation*

International Symposium on Electrical Fatigue in Functional Materials

Sellin (Rügen, Deutschland), 2014

- Transparent Conducting Oxide Electrodes – *Vortrag*,
- Hall-effect and conductivity relaxation of doped In_2O_3 – *Poster-Präsentation*

Betreute Arbeiten

M. Weidner.

Elektrische, optische und strukturelle Charakterisierung gesputterter Zinnoxid-Schichten.
Diplomarbeit, 2011.

T. Noll.

Elektrische und optische Charakterisierung von Zinn-dotiertem Indiumoxid.
Bachelorarbeit, 2012.

H. Wardenga.

Characterization of tin doped indium oxide films deposited by RF magnetron sputtering.
Forschungspraktikum, 2013.

H. Wardenga.

Characterization of Zr and H doped In_2O_3 films deposited by RF magnetron sputtering.
Masterarbeit, 2013.

Lebenslauf

Mareike Frischbier, geb. Hohmann

Promotion

- | | |
|-----------|---|
| 2010–2015 | Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung, betreut durch Apl. Prof. Dr. Andreas Klein |
| 2010–2014 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Darmstadt |
| 2010 | Forschungsaufenthalt in England an der University of Oxford in der Gruppe von Russell G. Egdell (Inorganic Chemistry Department) |

Ausbildung und Studium

- | | |
|-----------|--|
| 2004–2010 | Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt; Universitätsabschluss Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.) |
| 2009–2010 | Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung, betreut durch Apl. Prof. Dr. Andreas Klein; Titel: "Herstellung und Charakterisierung epitaktischer Indiumoxid-Schichten und Zinn-dotierter Indiumoxid-Schichten" |
| 2008 | Industriepraktikum bei SCHOTT Solar (Alzenau); Thematik: „Herstellung und Charakterisierung lokal ausgebildeter Aluminium Back-Surface-Fields in Siliziumsolarzellen“ |
| 2007–2008 | Auslandsaufenthalt in Bordeaux, Frankreich; Studium der Materialwissenschaft an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique Bordeaux |
| 2004 | Abitur an der Kopernikusschule Freigericht |



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 27. August 2015

(Mareike Frischbier)

